

油 | 水 | 電極からなる三相界面における電荷移動反応

ファイバーアメニティ工学専攻
佐藤 正則

目次

| | |
|--|----|
| 概要 | 1 |
| 導入 | 2 |
| 第 1 章 電気二重層と拡散層から見る粗い電極表面 | 7 |
| 第 2 章 イオン不溶性液滴を用いた油 水 電極界面における定常状態電流 | 15 |
| 第 3 章 三相界面反応によって引起された対流 | 33 |
| 第 4 章 油 水界面に置かれた気泡の三相界面反応による駆動 | 48 |
| 第 5 章 イオン液体を含むトルエンと水から成る界面のマンガンポルフィリンの反応 | 68 |
| 第 6 章 結論 | 87 |
| 謝辞 | 90 |

概要

この博士論文は、三相界面における電荷移動反応と、三相界面幅との関連を追及することを目指しており、研究内容別に 5 章で構成されている。第 1 章で電気化学測定に必要な作用電極を作製し、電極表面の粗さと電極反応の関係について検証した。第 2 章でその作用電極を用い、油 | 水 | 電極の三相界面での電極反応について研究を行った。第 3 章では三相界面での電極反応の際に起こる対流、第 4 章では界面張力の変化について研究を行った。第 5 章では油相をニトロベンゼンより水の溶解度がはるかに小さいトルエンに変え、トルエン | 水界面での基本的なイオン移動について研究を行った。

第 1 章では電極の幾何学的粗さが電極反応に及ぼす影響を調べることを、目的とした。5 種類の表面の粗さが違う電極表面を用意し、支持塩のみと溶液と支持塩と酸化還元種を溶かした溶液で 2 種類のボルタモグラムを測定した。充電電流は、電極表面の粗さの影響を強く受け表面が粗くなるに連れて電流値が増加した。酸化還元電流は電極表面を粗くしても充電電流ほど電流値に違いが生じなかった。これは、電気二重層と拡散層の幅の違いが原因であると考えた。電気二重層の幅は約 1 nm で拡散層の幅は約 100 μm であり、この 2 つの層の幅の差は、約 10 万倍である

第 2 章ではイオン不溶性液滴を用いた油 | 水 | 電極界面における定常電流について研究を行った。電極上の半球のポリディメチルシロキサン (PDS) 油滴中のフェロセンを、油 | 水 | 電極で形成されるリング状の三相界面上で起きる電極反応に注目した。PDS にはフェロセンのみを溶かし、支持塩を含んでいない。それに対して水相には NaBF_4 や NaClO_4 などの支持塩のみを溶かし、酸化還元種は含

まれていない。電流—電位曲線には限界電流が表れ、電位の掃引速度に依存せず、油滴の半径に比例した。比例性は電極上の環状になっている水相と油相の混じった部分で電極反応が起きていることを示している。この環状になっている三相界面の幅をマイクロバンド電極の考え方を基礎にして限界電流値から求めると、それぞれ水相の塩が BF_4^- , ClO_4^- のとき $18\ \mu\text{m}$, $9\ \mu\text{m}$ となった。これは、分子幅や二面が交差するところからの幾何学的に予想される拡散層の幅よりはるかに大きくなった。この幅の原因は三相界面の揺らぎが関与しているのではないかと考えている。この揺らぎは油相のフェリセニウムイオンの強制的な溶解によって三相界面上に形成されるエマルションが原因であることをエマルションは光学顕微鏡で観察した。

第3章では三相界面反応によって引き起こされた対流について研究を行った。水溶液中に挿入した電極上にフェロセン (Fc) を溶かしたニトロベンゼン (NB) を置くと、 $\text{NB} \mid \text{水} \mid \text{電極}$ の三相界面で Fc が電気化学的に酸化され、対流が起きた。この対流は、 NB 相と水相のどちらとも、電極上の半球の NB の最高点から三相界面に向かって起きた。この流れの速度は、ビデオマイクロスコープを用いて分散したカーボン粉末の位置によって決定した。この対流は、二つの非対称な界面張力が原因であった。それは、生成物のフェリセニウムイオン (Fc^+) の反対向きの拡散がない状態で三相界面にむかって Fc が拡散することによってニトロベンゼンに働く引きずり力が源である。この対流の拡散式と油相の Fc の拡散力と連結させた Navier-Stokes' 式と結びつけたこれを1次元の流れのモデルと仮定し準定量的に解いた。その解は流れの速さの電位依存性を示した。

第4章では油 \mid 水界面に置いた気泡の三相界面反応による駆動について研究

を行った。硫酸ナトリウムとドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を溶かした水溶液中にグラッシーカーボン (GC) 電極を入れ、電極上に半球状の Fc を溶かした NB を置いた。気泡を油相と水相の間の界面付近に注入したとき、半球上の最高点の境界面にとどまった。気泡に働く表面張力と浮力の釣り合いから、気泡の位置を求めた。その気泡は Fc が GC 電極上で電気化学的に酸化されると、油相の中に沈んでいった。電気化学的な還元反応が起きると気泡は水相へ戻っていった。気泡の動きはフェロセンの酸化還元反応に同調した。電位ステップ酸化の結果から、気泡の動きは Fc^+ の三相界面から気泡への拡散では説明できない。その説明として、界面に沿った SDS 相が Fc^+ の電気化学的な発生によって生じる油水界面の SDS の濃度差によって移動すると考えた。フェロセンの酸化が気泡に伝播する速度は、SDS を油膜に滴下したとき移動する界面の速度に近かった。

第 5 章ではニトロベンゼンの代わりにトルエンを用いて、イオン液体を含むトルエンと水から成る界面のマンガンポルフィリンの反応によって引起されるイオン移動について研究を行った。水溶液中に置いたトルエンに、酸化還元種とトリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)-トリフルオロホスフェイト (cph. aph) を溶かした溶液で修飾した GC 電極を用いて実行した。ピーク電位は水相にあるアニオンの濃度に依存した。油相と水相の間で、アニオンが交換され、平衡に達した。マンガンポルフィリンの還元電位は油 | 水界面のアニオンの可逆的移動の結果になった。アニオンの効果は、単相実験で観察した結果と逆だった。支持塩がないトルエン滴内の MnTPP の酸化還元過程に同様のアニオン効果を観測した。

導入

油 | 水 | 電極から形成される三相界面における反応は、細胞などの油水界面に挿入した電気化学測定用電極や、電極上に分散して吸着した有機物の水との界面、電極で覆われた有機膜における膜欠陥部などに見られる。この界面では反応の自由エネルギーがバルクとは異なり、新しい物性を引き出すことができると期待されている。具体的なモデル系として、電極上に油滴を乗せ、全体を水中に浸すと、リング状の三相界面ができる(図1)。三相界面は面と面との交線であるから、数学的には無限小幅の線、現実には分子幅の線になるはずである。この線上で電子導電体を析出させれば、幅がナノメートルのワイヤーができるなど、ナノテクノロジーの実用面でも興味深い。三相界面における反応を検出するために、三相界面でのみ反応する電極活性物質を用いる。例えば、(図1)実線の油滴中にフェロセンを入れておき、水相と電極とに接する面でのみ反応させる。または、点線のような点滴を作れば、水相に入れた電極活性物質の反応は三相界面に限られる。

水相

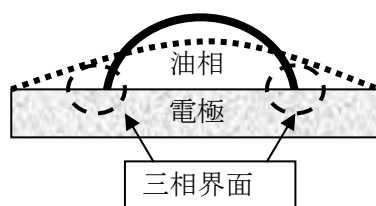


図1 三相界面のモデル

三相界面に関する研究は5グループで行われている。ドイツのScholtz[1, 2]等は、塩の溶解した水相に、フェロセンを含むニトロベンゼン滴を電極上に置いた系を提案した。電気二重層ができるのは三相界面に限られる。実際には、油水界面でイオン移動が生じ、油相に塩が混入する。その結果、三相界面反応

は電解初期のみに限られてしまう[2]。定常状態の三相界面が得られることが重要である。英国の Compton は、油相に電極活物質であるイオン性液体を用いた[3, 4]。電極活物質濃度が著しく高いので、電極反応は三相界面近傍で起きやすい。しかし電解質のイオン移動ばかりでなく電極活物質の移動が非常に複雑なため、定量的取り扱いができる系ではない。日本の Nakanishi[5]は、図 1 の点線で示した油滴を考案した。しかし、問題点は Sholtz の系[2]と同じで、時間が経つにつれて反応が電極全体に広がってしまう。豪の Bond は、油の代わりに固体を用いたが、三相界面の概念が明確ではない。Porntip[6]は、水相の電解質として、イオン移動の起こらないと言われている硫酸イオンを用いて、定常的な三相界面電流を測定した。反応する界面を定常状態とするため、次の条件を考えた。(a) 油相にのみ、電荷を持たない酸化還元種があること、(b) 油相の酸化還元種は水相のイオンと出会って始めて電極反応すること、(c) 水相のイオンが油相に移動しないこと。これら条件を本研究室で開発した界面の操作法およびイオン移動の制御・測定法を応用することにより、定常状態が達成できる数多くの系を実現できることがわかった。

本研究目的は、三相界面幅が予想していた分子幅にならなかった原因の究明と幅を分子幅に近づけることである。第 2 章で、三相界面幅を電気化学的に求めたが、分子幅にならなかったなのでその原因について考えた。原因を電極表面の粗さ、三相界面付近に形成されるエマルションの形成、油相内の対流、油 | 水界面の界面張力の変化ではないか、と予想した。第 1 章で、電極表面の粗さと拡散電流について研究を行った。第 2 章では、三相界面反応に伴うイオン移動による三相界面付近に形成されるエマルションについて研究を行った。第 3

章では、油相内の酸化還元種の三相界面への拡散による対流、第 4 章では、三相界面反応に伴う界面張力の変化を気泡の動きから研究した。そして、第 5 章では、主にニトロベンゼン | 水 | 電極の三相界面を研究に用いてきたが、ニトロベンゼンの代わりにトルエンを用いることを考えた。その理由は、トルエンはニトロベンゼンに比べ水の溶解度が極めて小さいことから、三相界面をニトロベンゼンよりはっきりと限定できるのではないかと、期待したからである。この章では、ニトロベンゼン | 水界面のイオン移動と、トルエン | 水界面のイオン移動をボルタモグラムから比較し、トルエン相へのイオン移動の様子を検証した。

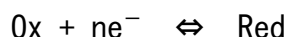
参考文献

- [1] F. Scholz, S. Komorsky—Lovric, M. Lovric, *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) 112.
- [2] M. Lovric, F. Scholtz, *J. Solid State Electrochem.*, 1 (1997) 108.
- [3] J.C. Ball, F. Marken, Q. Fulian, J.D. Wadhawan, A.N. Blythe. U. Schroeder, R. G Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Electroanalysis*, 12 (2000) 1017.
- [4] F. Marken, C.M. Hayaman, P.C. Bulman Page, *Electrochem. Commn.*, 4 (2002) 462.
- [5] N. Terui, K. Nakatani, N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.*, 494 (2000) 41
- [6] P. Tasakorn, J. Chen, K. Aoki, *J. Electroanal. chem.*, 533 (2002) 11

第1章 電気二重層と拡散層から見る粗い電極表面

導入

電極反応の主体は電極面における電子移動(酸化還元)である。酸化体 Ox と還元体 Red から成る電極反応は



である。そして、電極面で電極反応が進行すると、反応関与物質で電極面濃度は時間の経過とともに変化する。この電極面濃度の変化に応じて、減少した物質を補給し、増加した物質を取り去るような過程が起こる。その代表的なものは、電極面と溶液相内部との間に生じた濃度差による拡散である。その物質の拡散が起こる領域は拡散層とよばれている。

次に、溶液中の物質、および溶媒の水のいずれも電極反応に関与しないとき、この電極系はほぼ理想的な分極状態にある。理想分極状態の電極系で、電極が正の電荷をもつときは陰イオンが、負の電荷をもつ場合には陽イオンが電極表面の溶液側に並んで電気二重層が形成される。電気二重層は、電気的にはコンデンサーの性質を示す。その電気容量を C、蓄えられる電荷を q、その間の電位差を E とすれば

$$Q=CV$$

の関係が成り立つ。

本研究目的は、電極表面を粗くすることによって、電極の近傍に形成される電気二重層と物質の拡散が起こる拡散層に及ぼす影響の大きさについて調べる。

実験

化学物質

本実験に用いた化学物質は、塩化カリウム[KCl] {和光純薬工業(株)}、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム[$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]$] {和光純薬工業(株)}、である。以上の特級試薬を特に精製せずに用いた。溶媒には、イオン交換を行った蒸留水を用いた。

表面の粗さが違う作用電極の作製

本実験に用いた作用電極は、次のように作成した。銅線を束ねたチューブをガラス管に通し直径 3mm の glassy carbon {Tokai Carbon Co., Ltd} に熱収縮チューブを用いて取り付け、さらにガラス管に通し底をテープで蓋をし、エポキシ樹脂(ボルトメイト エポ {前田工織(株)})をガラス管と glassy carbon の隙間に流し込み固めたものを用いた。

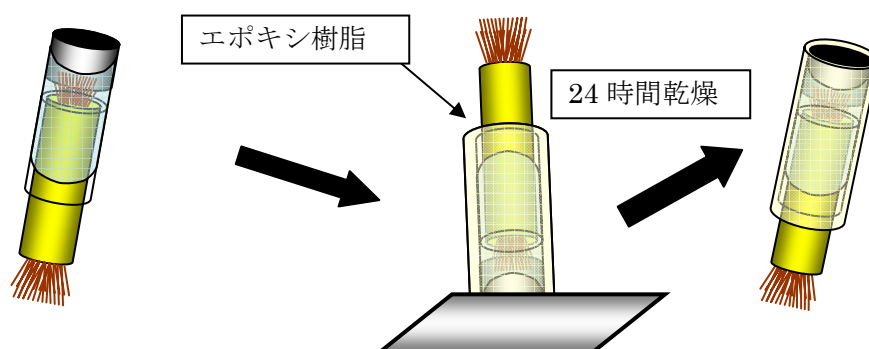


図2 作用電極の作成

粗さの違う電極表面の作製

作用電極の表面をサンドペーパー#400、サンドペーパー#2000、アルミナ#300 (45 μ mのアルミナ粉末)、アルミナ#2000 (0.3 μ mのアルミナ粉末)、活性炭素パウダー (2nmの炭素粉末) {和光純薬工業(株)} で研磨し、5種類の粗さの違う電極表面を作成した(写真2)。

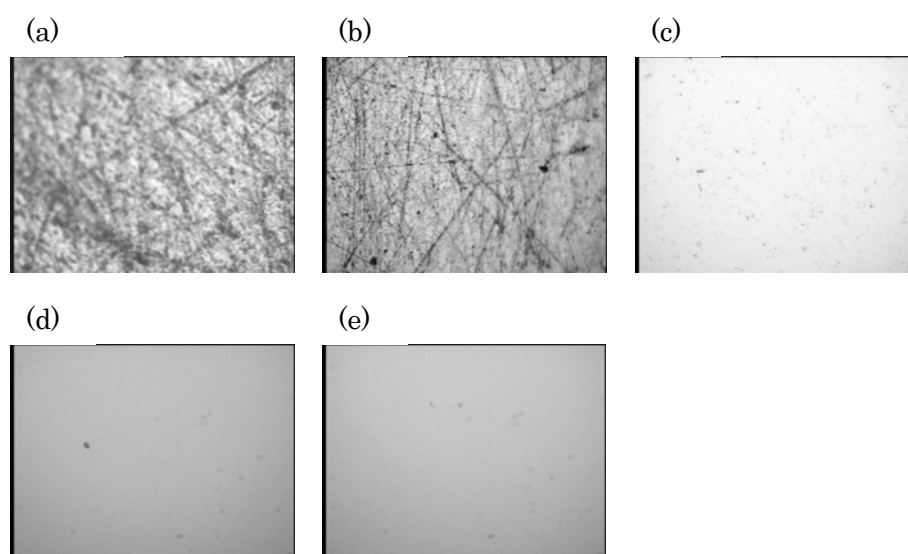


写真2 電極表面を5種類の粗さの違う研磨剤を用いて研磨した。(a) サンドペーパー#400 (b) サンドペーパー#2000 (c) アルミナ#300 (d) アルミナ#2000 (e) 活性炭素パウダー。

2.1.4 表面の粗さが違う作用電極を用いての電流－電位曲線の測定

表面の粗さが違う5本の電極を作用電極として用い、対極は、直径0.5mmの白金線をコイル状に巻いたものを用いた。参照電極として、銀・塩化銀電極を用いた。溶液として2種類用いた。一方は、0.1Mの塩化カリウム水溶液を用い、もう一方は、0.1Mの塩化カリウムと0.2mMのフェリシアン化カリウムの混合溶液である。ポテンシオスタット(AUTOLAB, Eco Chemie BV)を用いて、電極電位を時間とともに一定の速さで変化させ、そのときに流れる電流を記録した。掃引速度は、0.01V/s、0.02V/s、0.05V/s、0.1V/sで、0.1Mの塩化カリウム水溶

液を溶液として用いたときにおいては、0V から正の方向に掃引し始め 0.5V で反転し 0V まで負の方向に掃引した。また、0.1M の塩化カリウムと 0.2mM のフェリシアン化カリウムの混合溶液を溶液として用いたときにおいては、0.5V から負の方向に掃引し始め 0V で反転し 0.5V まで正の方向に掃引した。

結果と考察

表面の粗さが違う作用電極を用いての電流－電位曲線の測定

0.1M の塩化カリウム水溶液

得られた電流－電位曲線から、電極表面が粗くなるにつれて、電流値が増加していくことが確認された(図 6)。これは、電極表面の面積が増加することで、反応面積が増加し電流値が増加したと考えられる。

また、塩化カリウム水溶液は 0V から 0.5V での測定範囲では、電極反応に関与せず、理想的な分極状態にあり、電気二重層が形成される。電気二重層は、コンデンサーの性質を示し、

$$q = CV$$

という関係式が成り立つ。この測定は、電位が時間とともに変化するので、

$$\frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt}$$

すなわち、

$$I = C\nu \quad (\nu \text{ は掃引速度})$$

が成り立つ。

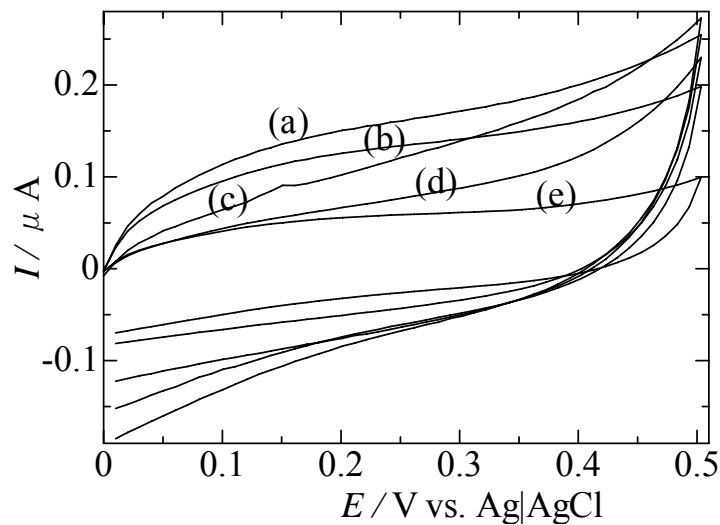


図6 0.5Mの塩化カリウム水溶液の電流－電位曲線。掃引速度は0.1V/sである。(a)サンドペーパー#400 (b)サンドペーパー#2000 (c)アルミナ#300 (d)アルミナ#2000 (e)活性炭素パウダーで作用電極表面を研磨した。

また、得られた電流－電位曲線から、正電流と負電流の絶対値が等しくなる電流を静電容量電流と決めた。それを掃引速度ごとにプロットすると、原点を通る直線が得られた。その直線の傾きが先ほどの式から静電容量になっている。粗い材料で研磨すると静電容量が大きくなったから(図7)、静電容量は、電極表面の粗さの影響を強く受けていることが確認された。

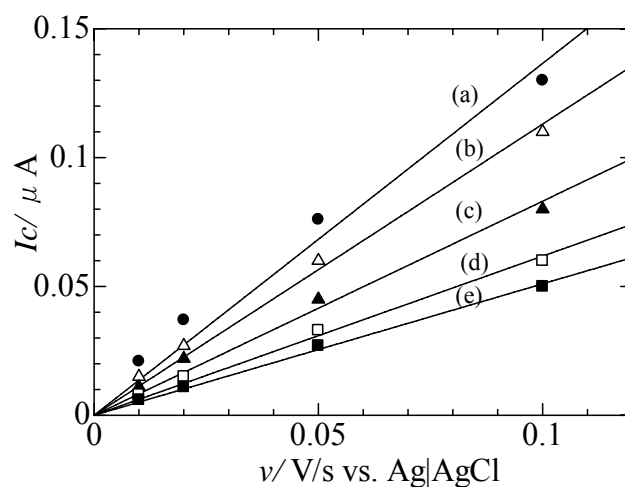


図7 掃引速度に対する静電容量電流の変化。電極表面は、(a)サンドペーパー#400 (b)サンドペーパー#2000 (c)

アルミナ#300 (d) アルミナ#2000 (e) 活性炭素パウダー

0.2mM のフェリシアン化カリウム水溶液

(図 8) より、研磨材の種類にかかわらず、0.25V でフェリシアンカリウムの酸化波が、電極表面が粗くなるにつれて、電極表面の面積が増加し、電流値が多少増加していることが確認された。

フェリシアン化カリウムは、0V から 0.5V での測定範囲において拡散層内において酸化還元反応を示し、酸化ピークや還元ピークからピーク電流を得ることができる。ピーク電流が反応種の拡散によって律速されるとき、その電流を掃引速度の 2 分の 1 乗に対してプロットすると原点を通る直線が得られることができる(図 9)。この直線の傾きは、ピーク電流の関係式から

$$I_p = 0.446FCA\sqrt{\frac{DF}{RT}}\sqrt{\nu}$$

F : ファラデー定数 (C/mol) C : 溶液の濃度 (mol/m³) A : 電極面積 (m²)

D : 拡散係数 (m²/s) R : 気体定数 (J/mol・K) T : 絶対温度 (K)

拡散係数に依存している。すなわち、この直線の傾きは反応物質の拡散に関係している。また、電極表面が粗くなるにつれて直線の傾きは、大きくなるが、はっきりとした違いは確認されなかった。

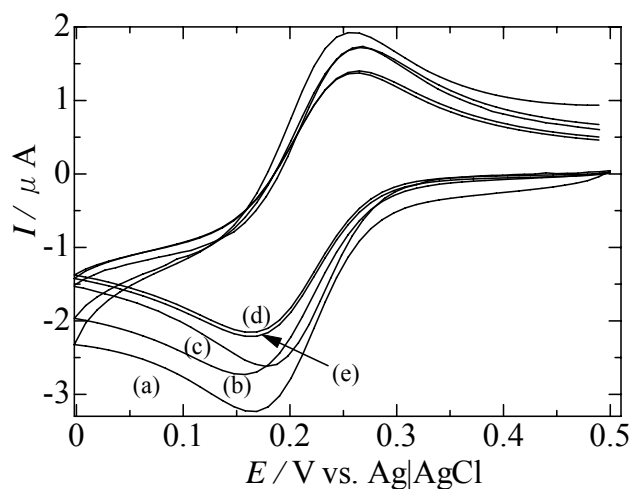


図 8 0.2mM のフェリシアン化カリウムの電流－電位曲線。電極表面は、 (a) サンドペーパー#400 (b) サンドペーパー#2000 (c) アルミナ#300 (d) アルミナ#2000 (e) 活性炭素パウダーで研磨した。

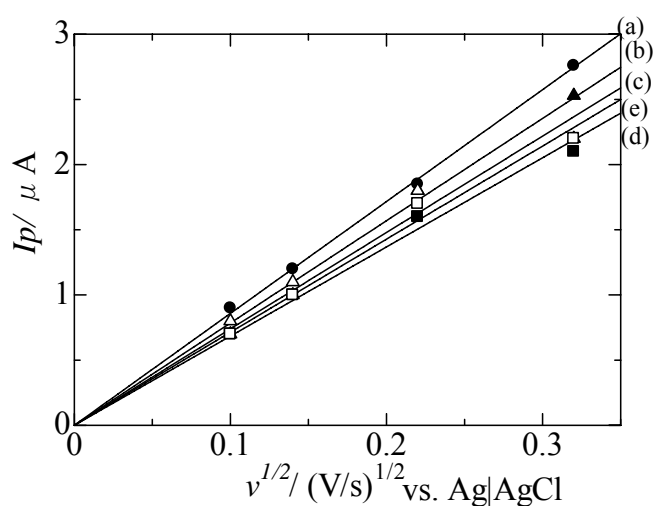


図 9 掃引速度の 2 分 1 乗に対するピーク電流の変化。電極表面は、 (a) サンドペーパー#400 (b) サンドペーパー#2000 (c) アルミナ#300 (d) アルミナ#2000 (e) 活性炭素パウダーで研磨した

電気二重層は、電極にかけた電圧を緩和するために形成される溶液中のイオン分布のかたよりから生じる。イオン種のボルツマン分布をポアソン式に代入し、それを適切な境界条件のもとに解くと、イオン不均一分布する厚さは、25℃の水溶液に濃度 C の 1 : 1 電解質が含まれるとき $K^{-1} = 0.30 \times 10^{-7} C^{-1/2}$ で与え

られる。ここで C は M 、 K^{-1} は cm の単位である。塩濃度が $1mM$ のとき、電気二重層の幅は約 $1nm$ である。一方、拡散層の幅は拡散時間 t のとき \sqrt{Dt} で与えられ、約 $100\mu m$ である。つまり、電気二重層と溶液相との境界線から粗い電極表面を見ると粗い電極表面のまま見えるが、拡散層と溶液相との境界線から粗い電極表面を見ると、多少滑らかに見える。日常的なことに例えるならば、飛行機から地表を見ると山などで凸凹に見えるがスペースシャトルから地球を見ると、きれいな球に見えるということである。

第2章 イオン不溶性液滴を用いた油 | 水 | 電極界面における定常状態電流

導入

油 | 水界面にワイヤー電極を突き刺したとき、油 | 水界面と接するワイヤー電極の側面は、リング状に三相界面形成する (Fig. 1(a))。この種類の三相界面は、センサー電極が細胞に突き刺さっている、即ち、油 | 水界面に突き刺さっているときにも見られる。

特殊な電気化学反応が三相界面上で観察されている。例えば、水 | ニトロベ

ンゼンでのシステムでの標準ギブスエネルギーは、溶液平衡を考えないとき-41 から 37 KJmol^{-1} の広い範囲で求まってしまう [1] : 油相の電解質がないと、低い誘電率をもった溶媒の挙動をとる [2, 3]。三相界面は、定常状態の下で薄い反応層で作用するので、微小電極に類似した振る舞いとして見なすことができる [4]。Fig. 1 (b) で示されているように、これらの実験は、水溶液中の平面電極上に置かれた半球状の油滴を用いて容易に実行されてきた。三相界面での電気化学測定を行うためのカギとなる技術は、油相に故意に支持塩を入れず、中性の酸化還元種のみが含まれていて、それに対して、水相には支持塩のみが含まれていて酸化還元種はふくまれていないことである [5-11]。油相の酸化還元物質は、油 | 電極界面で反応することができない。なぜなら、支持塩がないために電極反応のための拡散二重層の形成が不十分であるからである。対照的に、拡散二重層は支持塩によって水 | 電極界面で形成される。水相には酸化還元種がないために、水 | 電極界面では電極反応は起きない。電極反応は、電極表面付近の油相に入り込んだ支持塩からは発生した拡散二重層での三相界面のみで起こる。三相界面反応の他のタイプは、水溶液中で酸化還元液体を用いることで、酸化還元物質の濃度は極めて高い [12-14]。

油滴を用いている似たシステムは、中谷氏とその他の研究者によってよく研究されている [15-18]。電極は電解液と接していない。それらは、薄い油相と同系で、電極と水相の間に挟まれている [19, 20]。

中性の酸化還元種、例えば、フェロセンがニトロベンゼンと水で構成されている三相界面で酸化されると、正電荷の生成物は水相だけでなく油相にも分散する。そのとき、水相からのアニオンの移動が伴う (Fig. 1 (b))。そのとき、ニ

トロベンゼンの油相は、イオンが存在している状態になるので油 | 電極界面で二重層が発生するかもしれない。その結果、反応は界面に近い油 | 電極界面の部分でも起こり、電解時間が長くなるとともに油 | 電極界面の全体に反応領域が広がる[7, 10, 11]。最終的に、三相界面は平面の油 | 電極界面へと変化していく。もしアニオンがニトロベンゼンにほとんど溶けなくて、二重層が発生しなければ、反応は時間に依存せずに三相界面上のみに定められるはずだ。この概念は、ニトロベンゼン滴の場合に硫酸塩の水溶液を用いることで成し遂げられている[4]。これは、ニトロベンゼン内の硫酸塩の標準イオン移動電位が、非常に負電位であることによる[21]。定常状態三相界面を得るためには、例えば、シリコンオイルのようにほとんどのイオンが溶けない油を用いる。そのとき、三相界面での反応は油 | 水界面を通過するイオン移動の能力に依存しないかもしれない。この章では、粘性の低いポリディメチルシロキサン(PDS)滴の使用によって三相界面でのフェロセンの酸化による定常状態ボルタモグラムの実現の可能性について述べる。三相界面は、分子幅と同じくらい薄いと予想されている。なぜなら、油 | 水界面と電極表面の交差は幾何学的に無限小幅のリングを形成しているから。しかし、油-in-水エマルションの形成が原因で、界面はマイクロメートルの幅を持っている。

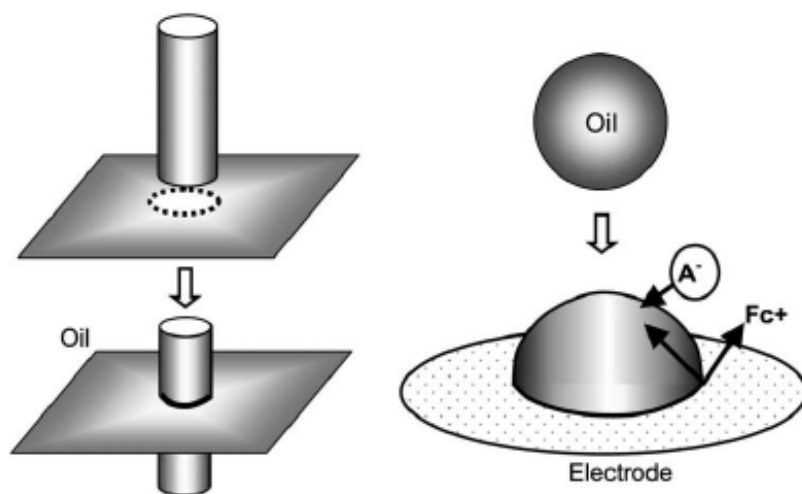


Fig. 1 (a) : 油 | 水界面にセンサーのためのワイヤー電極を突き刺すことによって油 | 水 | 電極界面の発生。(b) 水溶液中の平面電極上の滴。

実験

グラッシーカーボン作用電極は、直径 6mm の GC-20S rod (Tokai Carbon, Tokyo) で、その側面は熱収縮チューブで覆われているために、電極表面とチューブの先端は同じ高さである。参照電極は、3 M NaCl 水溶液の銀 | 塩化銀電極をあつた。対極は白金コイルだった。通常のボルタモグラムは、直径 1.6 mm の白金のディスク電極で実行した。作用電極表面は、0.5 μm の直径のアルミナ粉末で磨いた。電極表面の粗さが拡散律速電流に与える影響を見積もるためのボルタモグラムの測定を行うために、電極表面をサンドペーパーの #400、#2000、直径 5 μm 、0.5 μm 、10 nm の直径より小さい炭素粉末の懸濁液で処理した。

電気化学セルはプラスチックの分光測定用セル (10 × 10 × 40 mm³) で、その底には穴をあけ、作用電極が取り付けられていた。セルの底に取り付けられた作用電極は、ポリテトラフルオロエタンテープで水溶液が漏れないようにシールドした。セルに 3 cm³ の水溶液を入れた。シリコンオイル滴は、5 mm³ のマイクロ

シリンジを用いて電極表面に置いた。滴は、水溶液を通して電気表面から離れないように強制的に電極上に押し付けた。

油滴の写真は、ビデオマイクロスコープ、VMS-1900 (Scalar Scopes, Tokyo) を通して撮られた。直径と油滴の量はコンピュータのソフトを用いてイメージ解析から見積もった。ポテンシオスタットは μ -Autolab (Eco Chemie) を用いた。

シリコンオイルのいくつかのタイプは、WF-30 (Wako、オイルバス用)、MW 6000 と MW 770 の末端にトリメチルシロキサンが付いた PDS (Aldrich) を処理なしで使用した。誘電率は、 10^2 – 10^6 Hz、 20°C で 2.44–2.76、密度は 1.20 gcm^{-3} 。フェロセン (Fc) (Wako, GR grde) は昇華再結晶を行った。 Na_2SO_4 、 NaBF_4 、 NaCl は市販のものを使用し、 Na_2ClO_4 は再結晶を行った。水は、蒸留し、イオン交換を行った。

結果

我々はいくつかのシリコンオイルを使うことを試みた。例えば、シリコンオイル WF-30、ポリディメチルシロキサン、MW 6000、770。フェロセンは少なくとも 10 mM これらの油に溶かすことができた。我々は、シリコンオイルに様々な種類の有機溶媒用の支持塩を溶かそうとした。例えば、テトラエチルアンモニウムクロライド (TEA)、TEA テトラフルオロボレート (TFB)、テトラブチルアンモニウム (TBA) クロライド、TBA パーコレート、TBA フェニルボレート、TBATFB、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム TBF、テトラメチルアンモニウムクロライド。支持塩の結晶は、フェロセンを含んだ油の中で超音波処理をしたら、溶けたかもしれないことを示している結晶の尖った角は小さく丸くなめらかになった。しかしながら、10 mM の Fc 溶液でのボルタモグラム電流は、白金電極 (1.6

mm の直径)での nA より小さかった。それ故に、油 | 電極界面上で形成される電極反応のための拡散二重層がなかった。支持塩は、おそらくイオン対の形で溶けているかもしれない。もっともすぐれたシリコンオイルは、5 cSt のトリメチルシロキサンが末端に付いている PDSs であった。この油において、粘性が低いので、電極上の油の量はマイクロシリンジで容易くコントロールできた。それ故に、主にこのシリコンオイルを用いた。

Fig. 2 で示されているように、電極上の油滴はほぼ半球状であった。接触角度は、接触角度の範囲は 90° から 99° で、ほぼ滴の大きさには依存しなかった。電極上の油を置く 2 つの方法がある；一つは、水溶液をセルに注ぎ、その後に油を電極表面においた。；もう一つが、油を電極表面に置いた後に水溶液をセルに加える。油の形や大きさは、この 2 つの工程の手順に依存しなかった。油滴を置くことに対する成功率を上げるという観点から、我々は最初の方法を用いた。半球状の油滴はときどき浮力(密度 0.98 g cm^{-3})によって電極表面から離れた。我々は、マイクロシリンジを用いて油滴を正確に我々が予想した制御することができなかった。それ故に、正確な油滴の大きさは光学顕微鏡を決めた。

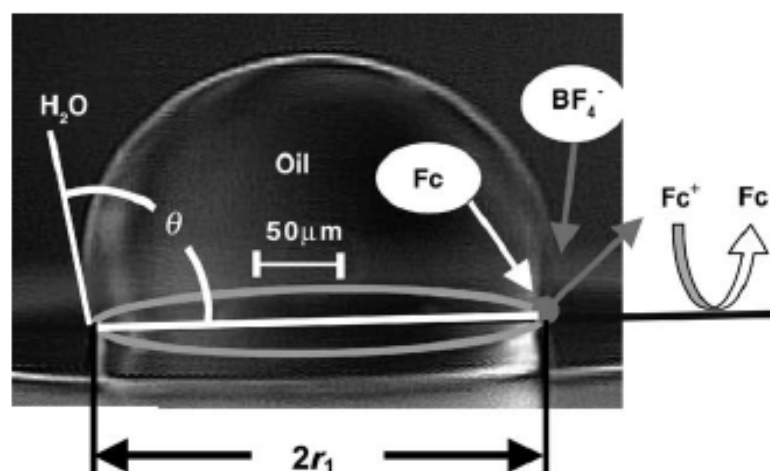


Fig. 2 0.1 M NaBF_4 水溶液中のグラッシーカーボン電極上のフェロセンを含んで PDS 油滴の

写真。矢印は、フェロセン、フェリシニウムイオン、 BF_4^- の予想した移動。

Fig. 3 に示したのは、フェロセンを含んだ PDS 滴のサイクリックボルタモグラムである。正方向と負方向のどちらとも、掃引時に $E > 0.65 \text{ V}$ で酸化波の平坦部があった。掃引速度が 2 mV s^{-1} より遅い時、正方向の掃引時の高原は、負方向の掃引時の高原とほぼ重なった。この重なりは、無視できる小さな容量性の分布を伴った定常状態電流であると考えた。Fig. 5 の [4] に示されているのは、限界電流は油のフェロセンの濃度に比例した。明らかに電流は、 Fc^+ への Fc の酸化のせいである。0.14 V での還元ピークが見られた。この波は、 $E > 0.6 \text{ V}$ の電位で生成された Fc^+ の還元が原因である。還元反応は、油相よりむしろ水相と電極が接しているグラッシーカーボン電極の部分で起こるはずだ [4] (Fig. 2 で Fc^+ の還元は右の部分に示している。) 確かに、油滴で完全に電極を覆ってときは、還元ピークは見られなかった。0.21 V での酸化波は、水相側の電極に吸着している Fc の酸化によるものだ。なぜなら、水相で Fc^+ から還元された Fc は水相側の電極表面で吸着するかもしれないから。

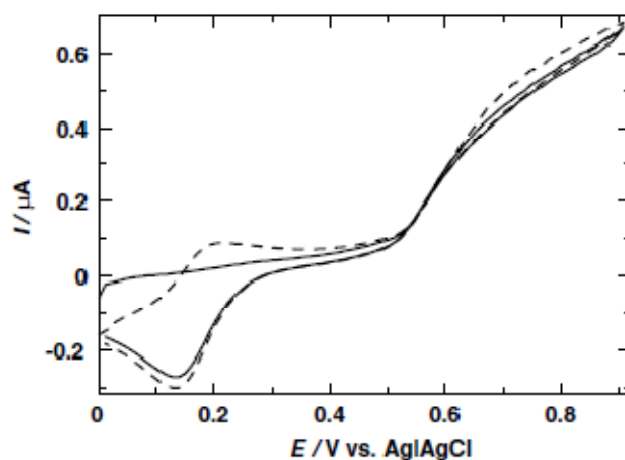
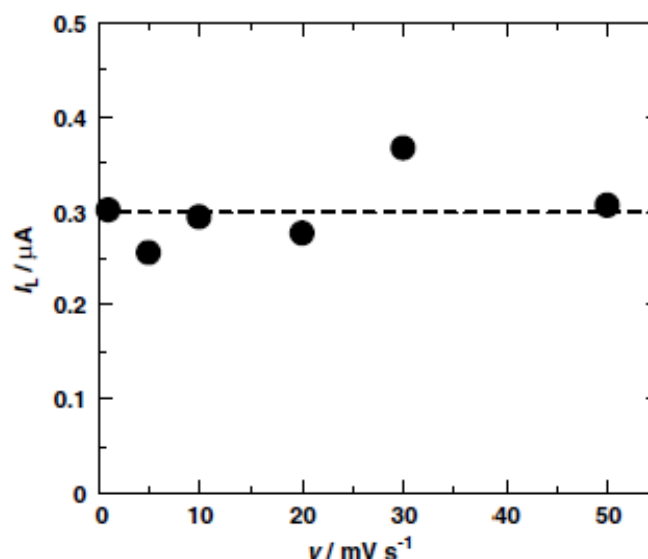


Fig. 3 掃引速度 10 mV s^{-1} で 0.05 M NaBF_4 水溶液中でのグラッシーカーボン電極上の 0.56 mm の半径の Fc を含んだ PDS 油滴のサイクリックボルタモグラム。実線は 1 周目で、点線は 2 周

Fig. 4 PDS の半径が $0.35\text{--}0.38 \text{ mm}$ のときの電位掃引速度に対する 1 周目の限界電流値の依存性。ポンタンメトリーは、異なったおのこの電位掃引速度で油滴を置き直して、 0.05 M の NaBF_4 水溶液の中で実行された。



0.65 V での波の定常状態の性質を確かめるために、Fig. 4 に示したように、我々は限界電流の値に対して電位掃引速度 v をプロットした。反復の電位掃引は僅かに限界電流を減少させた。なぜなら、 Fc^+ となって油滴から水相に移動し Fc の濃度が減少したからである。それ故に、Fig. 4 のおのこの掃引速度で油滴を置き直した。油滴の大きさはいつも同じではないので、電流値の値は、ばらついていた。Fig. 4 のプロットは、掃引速度に対する電流値のかんりの依存性を示していない。その結果、限界電流は少なくとも $v < 50 \text{ mV s}^{-1}$ で定常状態下であるとみなすことができる。

三相界面反応のもっとも決定的な証拠は、油 | 電極界面の面積よりむしろ滴の半径に対して限界電流が比例することである [5, 11]。Fig. 5 では、NaBF₄ や NaClO₄ 水溶液中で、我々は油滴の半径 r_1 に対して限界電流をプロットした。大きなばらつきを含んだ変化だけれども、それらはどちらのアニオンの場合でもおよそ半径に対して比例している。それ故に、限界電流は薄い三相界面での Fc での酸化が原因である。

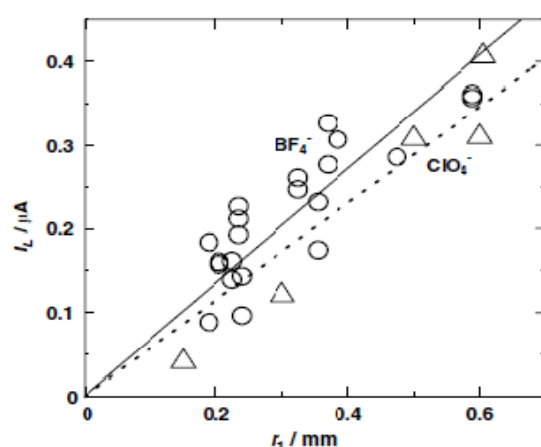


Fig. 5 PDS 油滴の半径に対する限界電流の比例関係。水溶液は 0.05 M NaBF₄(○)、0.05 M NaClO₄(△)。油相は 10 mM Fc。ボルタモグラムは 10 mV s⁻¹ で得られた。

三相界面は、滴の内径と外径が半径に近い薄いリングの形をしている。油相の Fc は三相界面に向かって拡散し、界面で酸化される。このとき、Fig. 2 で図示したように、油相の電荷を中性に保つために水相からアニオンが移動する。たとえ Fc が電極上のリングの範囲で反応しているかのように、この移動は Fc の拡散律速であるかもしれない。もしリングの曲率が Fc の拡散に与える影響が小さければ、物質移動は長さ $2\pi r_1$ の薄いバンド電極に向かって拡散していると近似することができる。幅 w の薄いバンド電極での拡散の場合の理論的な解析によれば [4]、拡散律速の限界電流は次のように与えられる。

$$I_L = 4\pi\theta nFc^*Dr_1 / [\ln(8.6RTD/nFvw^2) + 3] \quad (1)$$

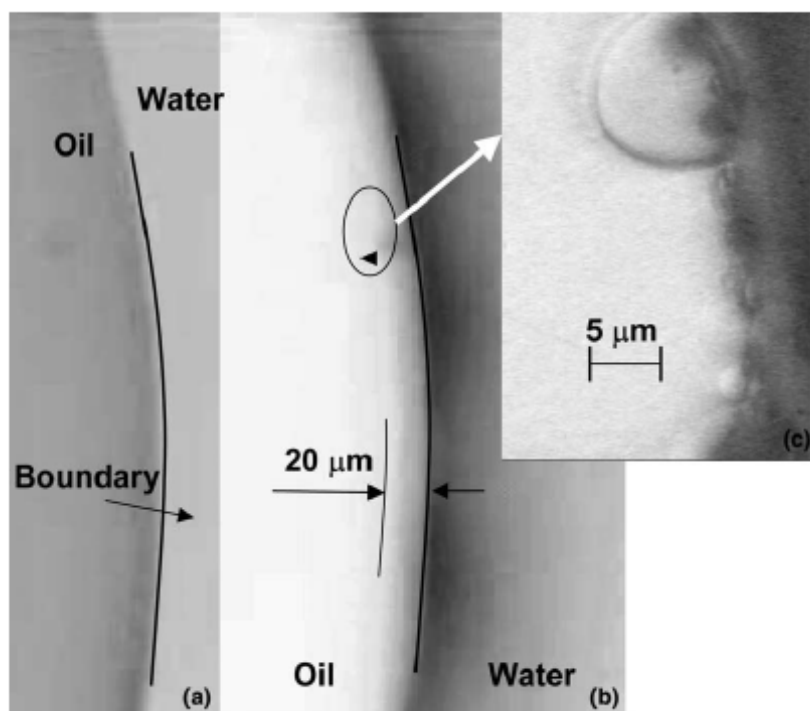
D は滴内のFcの拡散係数、 c^* はFcの濃度、 θ は接触角度、他の物理量は一般的な意味である。残念にも、拡散係数が電気化学的に見積もることができない。なぜなら、一般的な電極で支持塩なしでPDS内のFcを酸化することができない。我々は、ニトロベンゼンの拡散係数 ($5.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [11]) の組み合わせから見積もった。ニトロベンゼンの粘性は ($1.823 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$)、PDSの動粘性率は (5.0 cSt)、PDSの密度は ($0.98 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)。Stokes-Einstein 方程式[22]から $D = 5.08 \times 10^{-6} \times \{1.823 / (0.98 \times 5)\} = 1.89 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。知られている値、 c^* 、 D 、 $\theta = 95^\circ$ (1.66 ラジアン)、 ν (0.01 V s^{-1}) を Eq(1) に適用し、Fig. 5 の傾きを用いて、我々は BF^- の場合、 $18 \text{ } \mu\text{m}$ で、 ClO_4^- の場合、 $9 \text{ } \mu\text{m}$ を得た。

三相界面幅は、数学的な視点から無限小幅である。しかし、それは実際のシステムの場合は分子幅のはずである。 w のこれらの実験値は分子幅よりはるかに大きくなった。さらに、油相がニトロベンゼンの場合に得られた ($0.2 \text{ } \mu\text{m}$) の値より小さくなった[4]。我々は、以前に三相界面幅の拡大の3つ可能ある理由[4]を考慮した。(1) 巨視的な幅のある本質的に連続した油 | 水界面[23, 24]；(2) 電位に対する油滴の半径の変化。なぜなら、油 | 水界面エネルギーは電位に依存するためである。(3) 電極表面の粗さである。電極表面の粗さの効果は、 $5 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$ のアルミナ粉末、活性炭素粉末で磨いた電極表面を用いて検証した[25]。限界電流は、これらの電極表面を用いても変化しなかった。従って、電極表面の粗さは境界面の厚さに無視できるほどの寄与しかしていない。

我々は、三相界面の拡大について別の理由を考案する。滴を注意深く観察すると、 0.5 V 以上の電位になると電極近くの油滴の周りに白く濁った雲見たいものが発生し、界面を観察するのに邪魔になった。この雲は電位掃引速度が増

加するにつれてよりはっきりと見えた。電位が反転し戻ったとき、徐々に消え

た。細かいところまで観察するために、電極に 0.8 V の定電位を印加した後、電表面に対して垂直に取り付けた光学顕微鏡を通して観察を行った。真上から

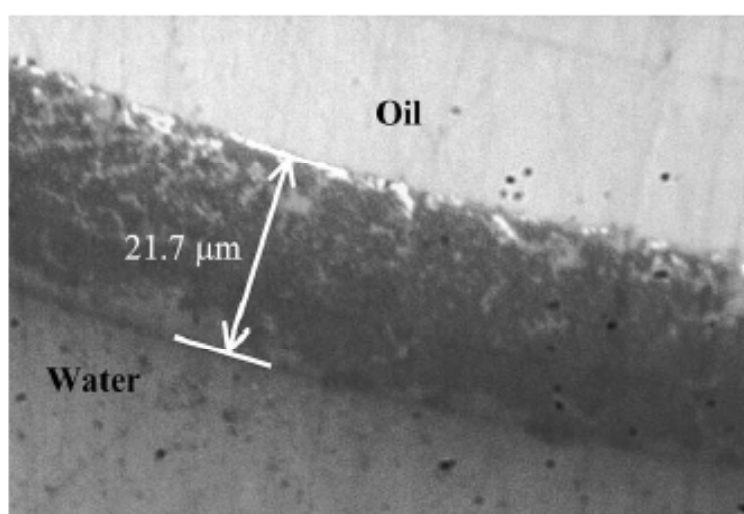


見た油 | 水界面は、電位を印加する前ははっきりとした円で観察できた。電位を印加したとき、色の付いた層は界面から水溶液中へと拡がっていった。この層は明らかに Fc^+ の拡散層である。電位を印加して 1 分後、Fig. 6 (b) に示されたように、油 | 水界面に接している油相の方に白く濁った層が現れた。電解時間が経過するにつれて、その濁りは油相に拡がっていき、やがて明らかに減っていった。10 分後、油相の三相界面付近に滴が現れ成長した。さらなる電解は滴の色を変えた (Fig. 6 (c))、たぶん、滴内の Fc^+ の蓄積によるものだ。この観察から、我々は次のようなメカニズムに従っていると予想することができる。それは、電気化学的に発生した Fc^+ は水相に拡散する (Fig. 2) だけでなく、水滴を引き連れて油相にも拡散する。その結果、濁った層を生成した界面付近の油相に水-in-油エマルションが形成された。小さな水滴は界面活性剤の欠如によっ

て目に見える大きさまで合一した。

Fig. 7 0.05 M の KCl 水溶液中の電極表面の PDS 滴の写真。(a) : 電位印加前、(b) : 0.8 V 印加 1 分後、(c) : 0.8 V 印加 10 分後。

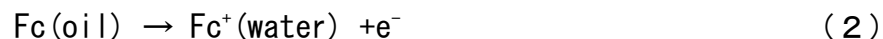
エマルションの形成を確認するために、我々は油滴を水で何回も洗うことによってセルから水相 (KCl 水溶液) を取り除いた。期待していることは洗浄後に油相から離れて残ることである。我々は、光学顕微鏡を通して空気中の滴を観察



した。油は光学顕微鏡の光によって徐々に乾いていき、我々は端からその円の形が縮んでいく様子を観察した。さらに乾燥させると、Fig. 7 に示した環状の沈殿物が形成された。リング状の沈殿物の厚さは、約 30 μm で、 w の厚さの 2 倍であった。もし、エマルションが本当に形成しているのならば、その沈殿物は KCl の結晶であると思われる。水を滴上に落としたとき、光学顕微鏡の視点から変化はなかった。我々が AgNO_3 溶液をその沈殿物に加えると、電極上に白い堆積物が徐々に形成された。その結果、その沈殿物は KCl のはずで、水-in-油エマルションを通して水相から移動してきたものだ。

Fig. 7 光学顕微鏡の光を照らして 60 分後の電極上の乾いた PDS 滴の写真。0.05 M KCl 水溶液中で 30 分間 0.8 V を印加し 10 mM の Fc を酸化させた。光学顕微鏡で観察する前に、水に溶けた支持塩を取り除くために何回か水で滴を洗浄した。

理想的な三相界面は、電荷移動反応と相を通過するイオン移動のどちらともがあり、次のように表した。



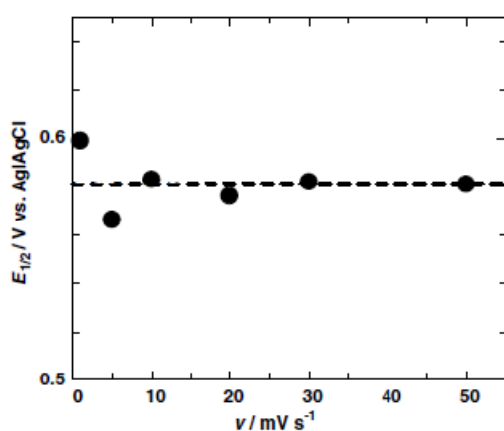
電荷移動とイオン移動が同時に起こることは、電荷移動が起こりそれに続いてイオン移動が起こることよりおそらく、遅いかもしれない。



中間の物質は不安定で、Fc+が水相に移動する前に油相内に水を引っ張り込んで滴を形成することによって乳化の原因となる。これは、乳化のメカニズムである。

Fcの酸化の場合の可能な速度の段取りは、油相内のFcの拡散だけでなくアニオンの移動やエマルションの形成がある。微小電極での拡散律速限界電流は、遅い時間尺での電解時間でも一般的には変化しない。それに反して、半波電位は、もし反応が遅ければ、電解時間にとても敏感である[26, 27]。Fig. 8は電位掃引速に対する半波電位 $E_{1/2}$ の依存性を示していて、電位掃引速度に対して変化しなかった。論文による報告によれば、イオン移動は力学的なパラメーターの見積もりによれば、とても速い[28, 29]。その結果、エマルションの形成は少なくとも $900 \text{ mV}/50 \text{ mV s}^{-1} = 18 \text{ s}$ より速い。 $E > 0.5 \text{ V}$ の領域で定常状態ボルタモグラムは、 NaBF_4 や NaClO_4 だけでなく KCl や NaNO_3 水溶液でも観察された。これらの波は形や限界電流値がとても似ていた。油 | 水界面でのアニオンの移動の度合いは、イオン移動の標準電位から知られているように、一般的にアニオンの種類に依存する。Fig. 9は、4種類のアニオンで $E > 0.5 \text{ V}$ の領域でのボルタモグラムの半波電位の変化について示した。まだ、イオンが溶けにくいという理

由でシリコンオイル | 水界面でのイオン移動の標準電極電位は報告されていない。我々は、横軸に NB | 水界面を通過するこれらのアニオンの標準電極電位 $E_{\text{std}}(\text{NB} | \text{W})$ を用いた。傾きが-1 の単純な関係に反しているように、 $E_{1/2}$ の値は標準電極電位に対してほぼ依存しなかった。この事実は、油 | 水界面の平衡よりむしろ他に支配している変数の存在を示しているかもしれない。乳化は平衡



の規則に従わない支配している変数の一つである。

Fig. 8 $E > 0.5 \text{ V}$ での電位掃引速度に対する半波電位の依存性。ボルタモグラムは 10 mM の Fc の油相と 0.05 M NaBF_4 水溶液中で 10 mV s^{-1} の掃引速度で得られた。

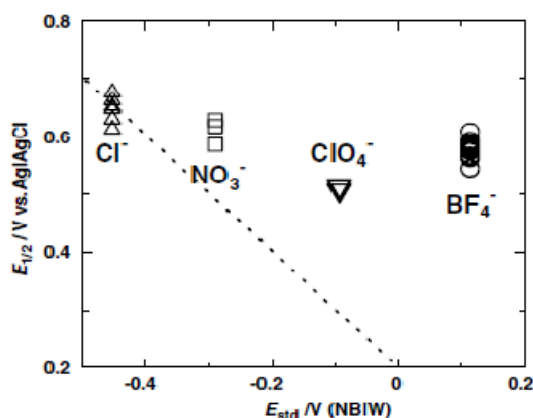


Fig. 9 0.05 M BF_4^{-} 、 ClO_4^{-} 、 NO_3^{-} や Cl^{-} を含んだ水溶液中で $E > 0.5 \text{ V}$ での波の半波電位の変化。ボルタモグラムは 10 mV s^{-1} 、10 mM Fc を含んだ油相で得られた。半波電位は NB | 水界面の標準移動電位に対してプロットした。

結論

水溶液中のグラッシーカーボン電極上に置かれたシリコンオイル滴は、水溶液中のアニオンの種類にかかわらず、三相界面上で定常状態反応を生じた。この結果は、硫酸塩イオンのときだけ三相界面で定常状態反応を引き起こした NB 滴とは対照的である。油相は Fc のみを含んでいて、それに対して、水相は支持塩のみを含んでいる。その結果、 Fc の酸化は三相界面のみで起こり、その幅は数学的には無限小幅である。マイクロバンドモデルから見積もられた幅 (9-18 μm) は、三相界面を大きくかきまぜたことによると考えた。このかきまぜは、油相の三相界面付近に形成されたエマルションであった。エマルションは中間形態である $\text{Fc}^+(\text{oil})$ が油相に水滴を引き込むことが要因であるかもしれない。

参考文献

- [1] S. Komorsky-Lovric, K. Riedl, R. Gulaboski, V. Mirceski, F. Scholz, *Langmuir* 18 (2002) 8000.
- [2] R. Gulaboski, V. Mirceski, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 277.
- [3] F. Scholz, R. Gulaboski, V. Mirceski, P. Langer, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 659.
- [4] K. Aoki, P. Tasakorn, J. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003)
- [5] F. scholz, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Electrochem.* 1 (1997) 108.
- [6] M. Hermes, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 845
- [7] M. Lovric, F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 108.
- [8] C.-L. Change, T.-C. Lee, T.-J. Huang, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 291
- [9] R. Gulaboski, V. Mirceski, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 277.
- [10] M. Donten, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 324.
- [11] P. Tasakorn, J. Chen, K. Aoki, *J. Electrochem. Chem.* 533 (2002) 119.

- [12] J.C. Ball, F. Marken, Q. Fulian, J.D. Wadhawan, A.N. Blythe, U. Schoroeder, R. G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Electroanalysis* 12 (2000) 107
- [13] F. Marken, C. M. Hayman, P.C. Bulman Page, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 462.
- [14] Q. Fulian, J.C. Ball, F. Marken, R.G. Compton, A.C. Fisher, *Electroanalysis* 12 (2000) 1012.
- [15] K. Nakatani, K. Chikama, N. Kitamura, in: D.C. Neckers, D.H. Volman, G. Von Bunau (Eds.), *Advances in Photochemistry*, Wiley, New York, 1999
- [16] K. Nakatani, K. Chikama, N. Kitamura, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 679
- [17] K. Nakatani, M. Sudo, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2908
- [18] N. Terui, K. Nakatani, N. Kitamura, *J. Electroanal. Chem.* 494 (2000) 41.
- [19] C. Shi, F.C. Anson, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9850.
- [20] C. Shi, F.C. Anson, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6283.
- [21] T. Osaki, T. Kakutani, Y. Nishiwaki, M. Senda, *Anal. Sci.* 3 (1987) 499.
- [22] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, sixth ed., Oxford University Press, Oxford, 1998, p. 749.
- [23] T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* 322 (1992) 55.
- [24] T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Senda, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 63.

- [25] S. Ranganathan, R.L. McCreery, Anal. Chem. 73 (2001) 893.
- [26] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Electroanal. Chem. 206 (1986) 47
- [27] K. Aoki, K. Tokuda, H. Mastuda, J. Electroanal. Chem. 206 (1986)
47
- [28] T. Kakiuchi, J. Electroanal. Chem. 322 (1992) 55.
- [29] T. Kakiuchi, J. Noguchi, M. Kotani, M. Senda, J. Electroanal. Chem.
296 (1990) 517.

第 3 章 三相界面反応によって引起された対流

導入

三相界面上での反応は液液界面と電極が交差している線での反応である。

三相界面反応は、ある面の酸化還元種が他の二つの面と接した同時から、それとも液液界面上の酸化還元物質が電極と接したときに起こる。三相界面反応は、水 | 電極面が油相、例えば、ニトロベンゼン [1-6]、n-octanol [7]、polydimethylsiloxane [8]、solidified phosphorous [9]、イオン液体 [10]、硫化銀 [11] や dichloroethane [12] と接したときに実現される。三相界面は二つの面の交線なので、数学的に線であるはずである。酸化還元種こそが、界面を形成するので、実際の厚さは、分子幅かもしれない。三相界面の厚さは、その特徴を表す重要な測定である。その厚さは、マイクロバンドの理論を用いて準定常拡散電流から見積もられている [3]。

三相界面での反応は、界面エネルギーを変化させるだけでなく電荷バランスも変える、そしてしばしば物質移動が増加する。結果として、界面は反応によってただちに妨害される。例えば、油相にイオンが移動することが原因で油 | 電極界面の全体に反応領域が広がってしまう [13, 14]、界面の周りにエマルションの発生 [8] またはマランゴニ対流がある [15]。物質移動の増加は、電流値を予想していた値より大きくしてしまう [15]。これは、この複雑さは必然的に起こるのかどうか、それとも条件付きで最小化できるかどうかを検証することが重要である。この問題の答えは、イオン移動の理解に通じるだけでなく、電極反応、三相界面付近での界面エネルギーや拡散電流から界面の厚さを正確に見積もる手助けになる。

物質移動の電気化学的な偶然の増加は、以前に電解の最大波として報告され

ている[16]。最大波は、電位に依存する電気毛管曲線や不均一電流による電位の局所的な変化の結合によって引き起こされるマランゴニ対流についての説明されている[17、18]。最近では電極表面の不安定性に照らし合わせてみて偶然の対流は吊るされた銀電極[19]、液液界面での油滴[20, 21]、イオン液体から形成された薄い膜を用いて盛んに研究が行われている。我々は、エマルションの形成以前に、三相界面の油水界面での妨害にも気付いている[8]。我々はここで対流をはっきりと示すだけでなく、NB | 水 | 電極界面でのフェロセンの酸化による電位依存した流れの速度を定量的に求めた。さらに、非対称な流れの抵抗を基礎にした電気活性な拡散による流れの効力による対流のモデルを考案する。我々は、Navier-Stokes equation と対流の拡散式の組み合わせを準定量的に解く。

実験

三相界面の研究装置は、Fig. 1 に示したイラストのように、支持塩を含んだ水溶液中にセットされた直径 3 mm の GC-20S rod (Tokai Carbon Tokyo) のグラッシーカーボン電極上に直径 1 mm の Fc を含んだ NB 滴を半球上に置いて行った。水相や油相の流れを観察するために、平均 $1.4 \pm 0.4 \text{ } \mu\text{m}$ の直系の炭素粉末を散らせ、ビデオマイクロスコープ、Scopeman (Moritex) を用いて観察した。水相に用いた溶液は、0.5 M Na_2SO_4 。粘性は、回転粘土計 (Fungilab, S. A., Spain) で見積もった。ポテンシオスタットは、HECS-1112 (Fuso, Kawasaki) で、コンピュータを通して操作した。参照電極は、銀 | 塩化電極で、水相にセットした。

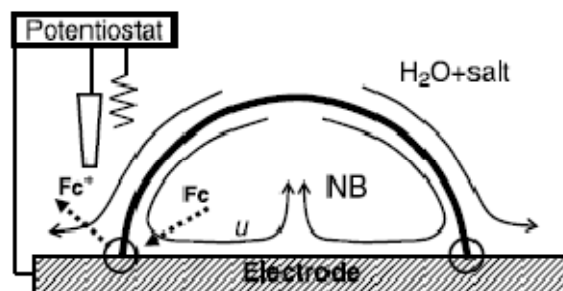


Fig. 1 水溶液中の GC 電極上の半球上の NB 滴のイラスト。流れの向きは矢印で示した。円が示しているのが三相界面の場所である。

結果

動きの観察

Fig. 2 に三相界面でのサイクリックボルタモグラムを示している。

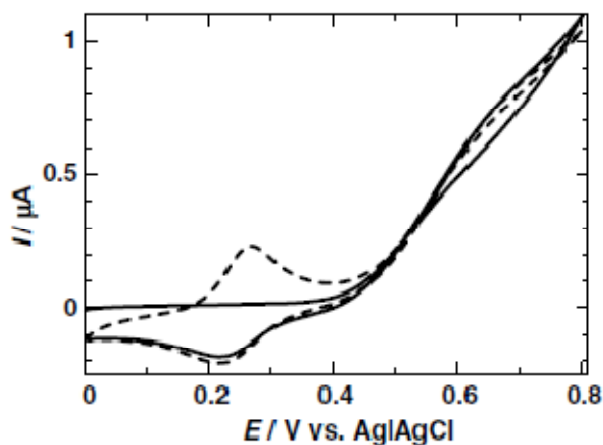


Fig. 2 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中のグラッシーカーボン電極上に置いた直径 1 mm の半球状ニトロベンゼン中の 10 mM のフェロセンのサイクリックボルタモグラム。掃引速度は、10 mV/s。

0.55 – 0.80 V vs. Ag|AgCl 電位領域における定常状態に近い波は、油相の Fc が三相界面上で酸化し Fc^+ が水相に移動していることを表している [3, 8]。三相界面反応の証拠は、油滴と電極表面の接触面積よりもむしろ油滴の半径に電流値が比例していることによる [3, 8]。0.21 V vs. Ag|AgCl での還元波は、水相に

露出した電極表面で水相の Fc^+ が還元反応し Fc になることによるものだ [3]。水相で発生した Fc^+ は、2 週目の正方向への電位の掃引時に見られる 0.27 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}$ で検出された。10 分以上酸化すると三相界面付近にエマルションができ、水滴の成長につながる [8]。準円の表面を光学顕微鏡で観察すると振動していた。それはおそらく界面の動きによるものだ。

はっきりした動きを観察するために、Fig. 3 に示したように、我々は NB 中に炭素粉末を分散し、その炭素粉末を含んだ油滴を電極表面にセットした。水相と油相のどちらともに炭素粉末を分散するとき、油 | 水界面を通過する炭素粉末は全くなかった。炭素粉末を加えても cyclic voltammogram は変化しなかった。電位を正方向に掃引していく過程で 0.4V を越えたとき、炭素粉末は動き出した。負方向に電位を掃引したときは、0.5V 未満で炭素粉末の動きは止まった。炭素粉末が動く電位領域と定常酸化電流の電位領域が一致することから、この動きの原因は油相の Fc の酸化が原因のはずだ。Fig. 1 に示したように、流れは油 | 水界面と油 | 電極界面に沿って半球上の油滴の最高点から三相界面に向かった。それは電位を $E=0.5-0.8$ V にステップさせても同じであった。また、水への溶解度が極めて低い decamethylferrocene (DMFc) でも同様な対流が観測された。

我々は油相の代わりに水相に分散している炭素粉末で水相の流れを検証した。炭素粉末が徐々に電極上に堆積していくが、実際に cyclic voltammogram は、炭素粉末を加えていないときと同様であった。炭素粉末は、半球上の油滴の最高点から三相界面に向かって動き、その結果、油相と接している水が一緒

に動いた

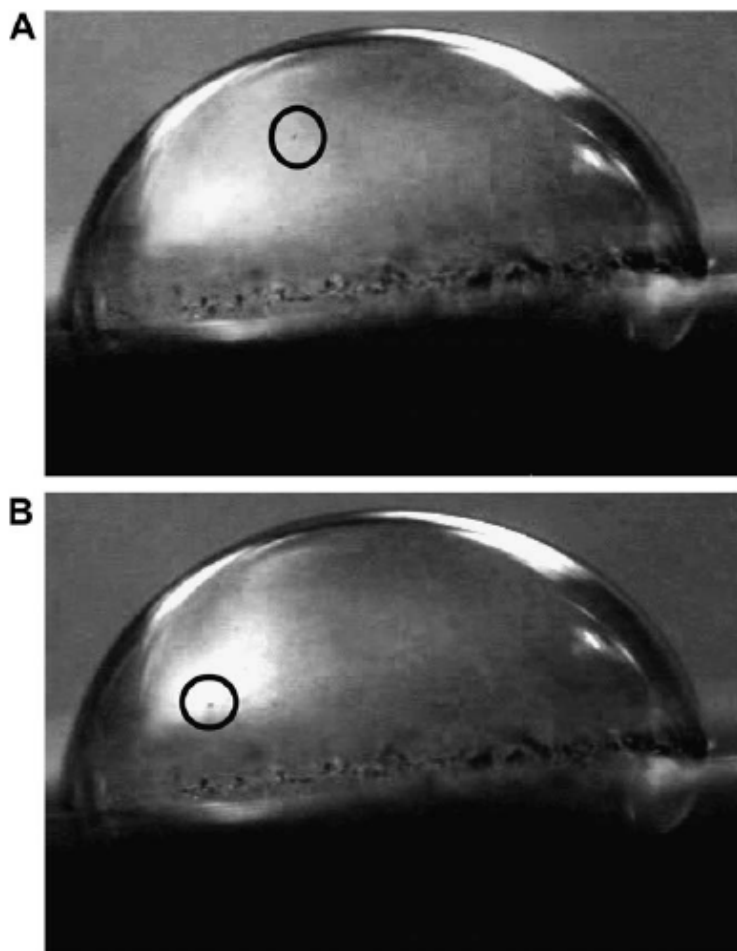


Fig. 3 油相内に炭素粉末があるとき、0.6V vs. Ag|AgCl 印加時の 0.5 M Na₂SO₄ 水溶液中のグラッシーカーボン電極上の 10 mM Fc を含んだ油滴の写真。マークをした炭素粉末(A)は 1s 後に (B)に移動した。

もし、水相を凍らしたのならば、静止した水相に対する油相の摩擦力によって流れは抑制されるかもしれない。我々は、polyvinylalcohol を加えて水相の粘性を増加させた。それで、粘性は水相の 2 倍の粘性 (0.017Pa s) になった。油相に散らばった炭素粉末は、Fig. 2 のような cyclic voltammogram を得られたのだが、見えるような動きはしなかった。それ故に、水相と油相の間の摩擦は、対流にとって重要なことである。

三相界面反応の重要な環境は油 | 電極界面というよりむしろ三相界面での

電気二重層の形成を制限するために、油相内に支持塩を溶かさないことである[2]。ここで対流は三相界面反応の特徴かどうかという問題が生じる。我々は、油相に支持塩として 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate と炭素粉末を加えて voltammetry を行った。得られた voltammogram には、大きな電極での一般的な Fc の酸化還元波があった。全く対流が起こらなかった。従って、対流は三相界面反応の環境下でしか起こらない。

我々は、油、水相の局所的な流れの速度を見積もることに挑戦した。動画を与えられた電位対して数秒間記録し、その動画を 33 ms ごとの静止画像にカットした。与えられた炭素粉末は、格フレームごとに追跡した。2つのフレームで粒子の位置が異なっていることから速度を得た。速度の値は、10 粒子の速度を平均化したもので、Fig. 4 示したように電位ごとにその速度をプロットした。その流れの速度は、三相界面反応 ($E > 0.6$ V) の領域で限界に達し、水 | 電極界面での反応である 0.3V 付近の電位では、流れは観測されなかった。水相での速度は、水相での流れの速度に近かった。流れの速度は、 0.2 mm s^{-1} で、小さいために肉眼でそれに気づかなかった。

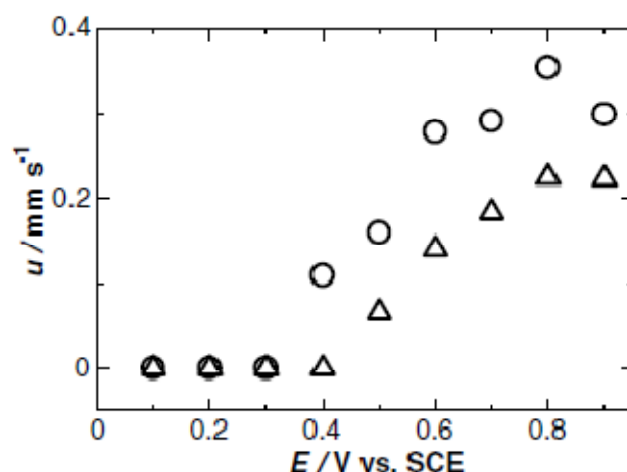


Fig. 4 電極電位に対する油相(○)と水相(△)での炭素粉末の平均速度の依存性

モデル

対流の原因となる2つの可能性のある力がある：一つは、三相界面に向かってNBを引っ張るFcの拡散の流れ。もう一方は、油 | 水界面の表面張力の局所的な変動。我々は、二つの力の桁をここで見積もる。

局所的なFcの化学ポテンシャルの違いが速度 u をもたらす拡散力の原因になる。この力は摩擦力と釣り合っているはずで、Fc1分子あたり、 $6\pi\eta au$ [23]、 a は、Fcの半径、 η は溶液の粘性を表している。油相には、支持塩やFc⁺の対になる拡散が存在していないので、NBは拡散しているFcから引きづり力を受けるはずだ。溶液に働いている力は、拡散に関係しているFc分子の数に相当する摩擦力である。半径 r の半球の油滴の三相界面で10秒間電解を行うと、拡散層の体積は、 $2\pi r(Dt)$ と与えられる。その時、Fc分子の数は $2\pi r(Dt)c^*N_A$ となり、 c^* は、Fcのバルクの濃度、 N_A はアボガドロ数を表している。その結果、力は $12\pi^2 rDt\eta auc^*N_A$ 。 $r=1\text{ mm}$ 、 $D=2.3\times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$ 、NBの粘性は $\eta=1.8\times 10^{-3}\text{ Pa s}$ 、 $a=0.1\text{ nm}$ で $u=0.3\text{ mm s}^{-1}$ のとき、その力は0.1 Nである。その一方で、水 | 空

気界面の表面張力と NB|空気界面の表面張力は、それぞれ 0.073 N m^{-1} と 0.025 N m^{-1} である。もしその長い界面 $2\pi r$ に表面張力の違いによる力が働いたのなら、最大の力は $2\pi r(0.073 - 0.025) = 0.3 \times 10^{-3} \text{ N}$ となる。この力は拡散の抗力よりはるかに小さく、その結果、対流の原因となりうる優勢的な力は、拡散の引きづりである。電解最大波による対流は表面張力の違いのせいであると考えられてきた[16-18]。我々の知識に対して、対拡散がない拡散種が関係する電気化学的に引き起こされる対流の原因について考慮されていない。

Fig. 5 に描いたように、拡散の抗力が三相界面に集中すると、界面に近づくにつれて圧力が増加する。Fig. 5 のように油相内の等圧線がある引き金や変動なしに正確な同心円であるならば、圧力の勾配は維持されるだろう。しかし、水相に対する油の抵抗と電極に対する油の抵抗が異なっているために、Fig. 5 の線 A-B に関して流れの抵抗は非対称である。Fig. 5 の C に沿った流れは、粘性抵抗を減少するために水相を引きずることができ、電極 D に沿った粘性抵抗より小さい。その結果、前者の流れは後者の流れより速度が速く、Fig. 1 の回転した流れが起きるはずだ。

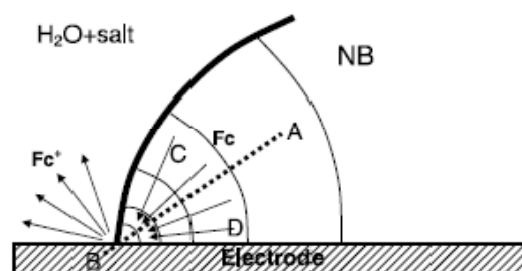


Fig. 5 F_c と F_{c+} の拡散の方向と油相内の拡散による抗力の等圧線の輪郭を示した。(A)–(B)

は油相のバルクから三相界面に向かう方向。(C)と(D)はそれぞれ油 | 水界面、油 | 電極界面の近くの油相内の局部。

回転した流れの速度を定量的に解析するのはとても複雑すぎる。Fig. 6(A)に示すように、我々は分布を流れの線(x)に沿って軸をとることによって1次元の流れに単純化する。Fig. 6(B)に示すように我々は、抵抗を受けることなしに流れが通過できるように三相界面をメッシュ電極に置き換える。本当の系では生成物である Fc^+ は水相に運び去られるが、電極内に沈められると仮定する。油相内に Fc^+ の対拡散が存在しないので、Fc の拡散は、油相の流れを三相界面に向かって引きずる。右に向かう流れは、左に向かう流れより速い。なぜなら、前者の水相に対する粘性の方が後者の固体電極に対する粘性より抵抗が少ないからである。そのとき、Fig. 6(B)に示した濃度プロファイルのように、前者による拡散層の厚さは、後者のものより薄い。だから、電極の左側のファラデー電流の方が右側よりも大きい。その結果、右に向かう流れの速度の方が、はるかに後者より優勢である。

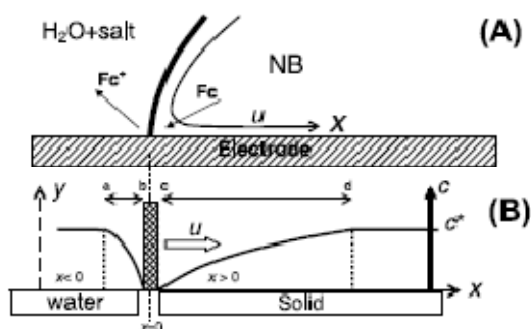


Fig. 6 x(A)に沿った曲がった流れの線を x 軸としたまっすぐの線(B)に単純化した。三相界面は圧力がかからないメッシュ電極(B)に置き換えられている。y 軸は電極表面に垂直である。対流の供給によって $x < 0$ の拡散層(a-d)は、 $x > 0$ の拡散層(c-d)より薄い。図の右の軸は、濃度。

準定量的解析

粘性流体の力学は、Navier-Stokes 式に従う。外力、 K 、のもとで壁際の x 方向の一定の流体の流れは以下のように与えられる [24]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = K - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (1)$$

ρ は流体の密度、 p は圧力、 y は壁に垂直な軸である。外力は拡散物質の引きずりによるもので、Stokes rule によればその流動に比例する。

$$K = -k_1 D \partial c / \partial x, \quad (2)$$

k_1 は比例定数である。連続の式は次のように表せられる。

$$\partial u / \partial x = 0. \quad (3)$$

対流拡散は定常状態のもとであると仮定される。濃度、 c 、の酸化還元種の対流拡散方程式は、次のように与えられる。

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

電極表面の濃度が Nernst 式に従っているとき、それは次のように表せられる。

$$(c)_{x=0} = c^* (1 + e^{\zeta})^{-1} \quad (5)$$

ζ は無次元の電極電位である、 $\zeta = F(E - E^0) / RT$ である。電流が拡散律速のとき、電流密度は次のように与えられる。

$$j = -FD(\partial c / \partial x)_{x=0}. \quad (6)$$

我々は、いくつかの仮定の下で準定量的に Eqs. (1)–(6) の境界値問題を解く。最初の過程は、電流値や外力を評価するための対流拡散方程式を解き、次に Navier-Stokes 式から流れの速度を議論する。Eq. (3) は、 u は x に依存しないことを意味している。従って、Eq. (4) の積分は u

が定数ということで次のように与えられる。

$$c = A_1 + A_2 \exp(ux/D)。$$

$x=0$ の境界条件を与えると、 $c^*(1+e^\zeta)^{-1} = A_1 + A_2$ 。 $x<0$ におけるその他の境界条件は、 $x \rightarrow -\infty$ で $c \rightarrow c^*$ を適用すると、 $A_1 = c^*$ と $A_2 = -c^*(1+e^{-\zeta})^{-1}$ が与えられる。Eq. (2)から $x<0$ おいての外力は、

$$K_- = k_1 c^* (1+e^{-\zeta})^{-1} u e^{ux/D} \text{ for } x < 0 \quad (7)$$

一方では、 $x>0$ において実際には溶液は下流ポイントで混ざっているため定常状態を保持する。濃度は L でのバルク量 t みなすと仮定する。そのとき、我々は $A_2 = c^*(e^{uL/D} - 1)^{-1}(1+e^{-\zeta})^{-1}$ を得、その結果、 $x>0$ での外力は、

$$K_+ = -k_1 c^* (1+e^{-\zeta})^{-1} (e^{uL/D} - 1)^{-1} u e^{ux/D} \text{ for } 0 < x < L。 \quad (8)$$

今、我々は外力を表してきた。そして、Eq. (1)を書き直すと

$$\frac{\partial u}{\partial t} - K_{\pm} - \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}。 \quad (9)$$

Eqs. (7)と(8)の外力は x の関数であるが、 $x=0$ とみなすと仮定すると、電流密度に一致する。そのとき、左側の項の分母は、 t と y の関数である。ところが、右の項の分母は、 t と x の関数である。それ故に、Eq(9)は x と y に依存しないはずで、その結果、 t のみの関数であり $\alpha(t)$ と表す。そのとき $x<0$ では次のように変えられる。

$$\partial u / \partial t = k_1 c^* (1+e^{-\zeta})^{-1} u + \eta (\partial^2 u / \partial y^2) + \alpha \quad (10)$$

電解が始まり圧力が一定になると、大気圧に近づいていき、 α は0とみなさえる。粘性抵抗項、 $(\partial^2 c / \partial y^2) / \eta$ は y 軸方向に速度分布をあたえ、パイプ内の放物線上の速度分布で Poiseuille flow に相当する。どんな分布をしたとしても、その項は u に比例し β の正の値に対して $-\beta u$ と書き換えられる。そのとき

Ep. (10)の解は、おおよそ次のようになる。

$$u = A_3 \exp[\{k_1 c^* (1 + e^{-\zeta})^{-1} - \beta\}t]。 \quad (11)$$

電気不活性な電位領域 ($E < 0.4 \text{ V Ag} | \text{AgCl}$) において、 $(1 + e^{-\zeta})^{-1}$ の項は無視できるくらいに小さく、その結果速度は 0 になる。その一方では、電気活性領域において、 $(1 + e^{-\zeta})^{-1}$ は 1 になる。速度は時間に対して大きく増加し、ファラデー電流に同調する。 $x > 0$ 領域に似た論理を与えられ、その結果、負の方向に向かう流れは正方向の流れを打ち消すかもしれない。しかし、壁（電極）があるために $x > 0$ の粘性抵抗 β は、 $x < 0$ のそれより大きい。それ故に、 $x > 0$ の速度の増加は、 $x < 0$ の速度の増加を妨害する。

速度の増加は、粘性抵抗 $\eta \partial^2 u / \partial y^2$ と圧力の緩和の両方が原因で定常状態値に近づくべきだ。 $L < 1 \text{ m}$ で uL/D の値は 10 より大きくなるので、 $\exp(-uL/D)$ は、0 とみなすことができ、その結果、 $K_- \gg |K_+|$ となる。従って、定常状態値は、 $x < 0$ の抗力によって支配されている。

結論

分散した炭素粉末で実証した通り、Fc の酸化電位領域において NB 中の Fc の三相界面反応は自発的な対流を引き起こす。対流はいつも半球上の油滴の最高点から三相界面に向かって流れる。提案した対流のモデルは、三相界面に向かう Fc の拡散によるニトロベンゼンの引きずりである。油相内で反対方向に拡散する Fc^+ や支持塩がないため、つまり対拡散がないために、Fc の拡散が三相界面に向かって圧力勾配を引き起こす。なぜなら、油 | 水界面の粘性抵抗は、油 | 電極界面の粘性抵抗より小さいため、圧力勾配は油滴の中央に向かって緩和さ

れる。表面張力の違いによる力は、拡散によるその力よりはるかに小さい。従って、その効果は無視できる。もしこのモデルが電解最大波として妥当ならば、電気活性物質の拡散による引きずられた流れに照らし合わせ最大波の古典的なモデルを再考する必要がある。

参考文献

- [1] F. Scholz, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 112.
- [2] P. Tasaorn, J. Chen, K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 119
- [3] K. Aoki, P. Tasakorn, J. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 542 (2003) 51.
- [4] M. Conten, Z. Stojek, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 324
- [5] E. Bak, M. L. Donten, M. Donten, Z. Stojek, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1098
- [6] S. Komorsky-Lovric, v. Mirceski, C. Kabbe, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* 566 (2004) 371.
- [7] R. Gulaboski, V. Mirceski, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 4 (2002)

- [8] J. Chen, M. Sato, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 153.
- [9] M. Hermes, F. Scholz, Electrochem. Commun. 2 (2000) 845.
- [10] F. Mrken, C. M. Hayman, P. C. Bulman, Electrochem. Commun. 4 (2000) 462.
- [11] U. Hasse, F. Scholz, Electrochem. Commun. 7 (2005) 173.
- [12] T. J. Davies, S. J. Willkins, R.G. Compton, J. Electroanal. Chem. 586 (2006) 260.
- [13] M. Donten, Z. Stojek, F. Scholz, Electrochem. Commun. 4 (2002) 324.
- [14] M. Lovric, F. Sholtz, Electrochem. Commun. 1 (1999) 207.
- [15] J. C. Ball, F. Marken, Q. Fulian, J.D. wadhawan, A. N. Blythe, U. Schroder, Electroanalysis 12 (2000) 1017.
- [16] J. Heyrovsky, J. Kuta, Principles of plolarography, Academic Press, New York, 1966, pp. 429–463
- [17] R. De Levie, J. Electroanal. Chem. 9 (1965) 331.
- [18] V. G Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New York, 1962, p. 577.
- [19] Md. M. Islam, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19425
- [20] T. Kakiuchi, M. Chiba, N. sezaki, M. Yamamoto, Electrochem Commun. 4 (2002) 701.
- [21] T. Kakiuchi, J. Electroanal. Chem. 536 (2003) 63
- [22] W. Hyk, Z. Stojek, J. Phys. Chem. B102 (1998) 577
- [23] P. W. Atkins, Physical Chemistry, Sixth ed., Oxford University Press,

Oxford, 1998, p. 749

[24] H. Schlichting, Boundary-Layer Theory, Seventh ed., McGraw-Hill, New York, 1979, p. 83.

[25] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2001, P. 332.

第4章 油 | 水界面に置かれた気泡の三相界面反応による駆動

導入

三相界面 (TPB) での電極反応は、油相と水相と電極がお互いに出会うところで、油相や水相のどちらかの相の酸化還元種が別の相の助けを借りて電極で反応する[1]。典型的なセル装置では、酸化還元種のみを含んだ油滴が支持塩を含んだ水溶液内の電極上に置かれて構成されている[2, 3]。Fig. 1A に示されているように、その油滴は水溶液内の浮力と電極との界面張力の釣り合いからしばしば半球状の形をとる。その結果 TPB は上から見るとリングの形をしている。油相は酸化還元種を含んでいるが、油 | 電極界面で電極反応は起こらない。なぜなら、反応には水相から供給される対イオンが必要であるから。TPB 反応は、電極に置かれた潜在的な電気活性固体の電極反応によっても見えてくる[4]。TPB のその他の幾何形状は油 | 水 (O|W) 界面に円柱のマイクロ電極を突き刺したものである[5]。電極上の多くの微小油滴の吸着もまた TPB を形成させることができ、TPB の面積を増大させることで電流値を増大させることができる[6]。イオン液体の開発は、TPB の油の種類の開発に繋がった[7]。固体電極を油で満たす

ことは、油の物質の使い方や飛散技術を広げた[8]。

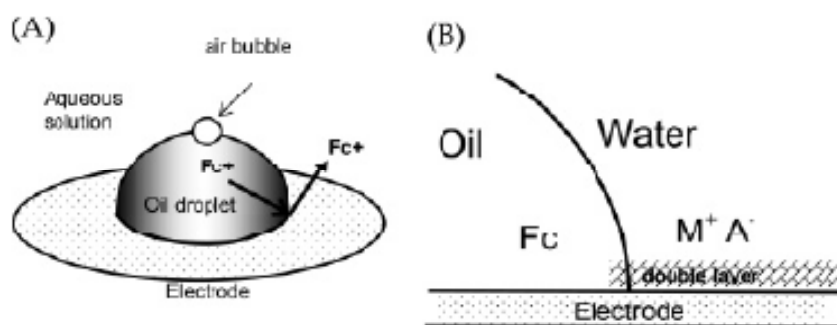


Fig. 1 図(A)は、空気を含んだ半球状の油滴が支持塩を含んだ水溶液中の電極の上に置かれている。油相内の Fc の TPB 反応の解釈図。支持塩、 M^+ と A^- 、水 | 電極界面での電気二重層の形成。

TPB 反応のほとんどは測定時間を変えることで、例えば電位掃引速度や電位サイクル数を変えたりする。なぜなら、支持塩が二つの相の間を移動することで、相が混合や反応面積の増大を引き起こす[2, 9]。油相に溶けない sodium-sulfate を支持塩として使用すると、TPB 反応による定常電流が得られた[10]。この概念は、水 | 電極界面 (Fig. 1B) だけに電気二重層が作られることに基づいている。TPB 反応の証拠は、定常電流を示すこと、および電流値が TPB の長さに比例することである[10a]。しかしながら、酸化還元反応の間の局所的な動き[10a]、TPB 周辺のエマルションの形成[10b]、酸化還元反応による対流[10c]のために、明らかな証拠を示すのは容易なことではない。

TPB の装置は、注射器によって水相中の電極表面に油滴を置くことで形成される。Fig. 1A に示したように、注射器の油はときどき空気が混じって空気の混じった滴が生じた。気泡は、半球の滴の最高点付近の O|W 界面にあった。それら

は、浮力が原因で溶液から離れて浮くことはない。界面に留まっている気泡は、それを下に下げる $W|A$ の界面張力が $O|A$ の界面張力や浮力より大きいということを説明できるかもしれない。準備実験において、我々は界面活性剤や電極電位に依存する気泡の動きを発見した。多分、それは $O|W$ 界面の表面張力の微妙な変化に反応したためである。気泡は、TPB の環境状態をよく表現していると予想される。液体内の気泡の動きは工学技術に関係がある。例えば、あわの浮上、泡の分解、廃物処理、水貯蔵の通気、泡カラム、ガス-液体反応装置と気泡浮上と一緒に起こる流動内の物質移動のメカニズム。

基礎的な概念は、毛管現象や Young-Laplace 式を基礎にして[11]、表面張力の変化を通して化学反応に効果を与えこと[12]、気泡の形成[13]、気泡の浮上[14]、気泡の合一[15]、気泡の振動[16]である。これらの例では、動作のための原因となる力は、直接気泡に働く。対照的に、 $O|W$ 界面の問題の気泡は TPB から離れていて、気泡に働く遠く離れた力を考慮する必要がある。この章では F_c の TPB 反応の環境下で $O|W$ 界面上の気泡の振る舞いを静電的や力学的に研究する。 $O|W$ 界面の気泡の力関係を、界面張力と浮力に関して明確に述べていく。電極反応が表面の対流の原因となり、 $O|W$ 界面の表面張力を変えることについて示していく。

実験

グラッシーカーボン作用電極は、直径 3 mm の GC-20S rod、(Tokai Carbon, Tokyo) の側面を熱収縮チューブ(tetrafluoroethylene)で覆ったもので、チューブの端と電極表面は同じ高さであった。電極表面はアルミナ粉末で磨き超音波

洗浄した。電気化学セルはプラスチック製の分光セル(10×10×40 mm³)用い、その底にドリルで穴を開け、電極を取り付けた。セルに取り付けられた作用電極は、水溶液が漏れないように polytetrafluoroethylene テープで保護した。電極は、その表面が水平線と同じ方向になるように取り付けられた。水溶液、0.15mM SDS と 0.5 M Na₂SO₄ (M: mol dm⁻³) でセルを満たした。NB 滴は水溶液中に挿入したマイクロシリンジを用いて、電極表面に置いた。気泡は、マイクロシリンジで油滴の表面の最高点に注入した。

油滴と気泡の写真は、ビデオマイクロスコープ、Scopeman (Moritex, Tokyo) でセルの横から撮影した。油滴の量と直径は、PC のモニターに映るイメージから解析した。

参照電極は 3 M KCl 溶液の Ag|AgCl であった。対極には白金コイルを用いた。ポテンシオスタットは、 μ -Autolab (Eco Chemie) を用いた。

NB (Wako, GR grade) は蒸留しモレキュラーシーブスで一日脱水した。Fc (Wako, GR grade) は昇華再結晶した。それは、TPB 反応での酸化還元物質として用いた。Na₂SO₄ や SDS は純化することなしに市販品を用いた。発光ダイオードのための電気同調回路を自作した。ポテンシオスタットをから発生した電位ステップ信号を、OP アンプを用いて調節可能な閾電圧がある比較回路に送った。

結果

0|W 界面にある気泡。 NB 滴を電極に乗せるときに、偶然にも気泡が入りこんでしまった。直径 0.04 mm より小さい気泡は半球状の 0|W 界面の上を自発的に動いていた。それは多分、ブラウン運動が原因である。電極と水溶液の間に 0.5

V vs Ag|AgCl の電位を与えたとき、気泡の動きは界面で突然止まった。Fig. 2 は気泡を油相の近くに故意に注入した写真である。気泡は油相内に注入すると油相内を浮上し O|W 界面に留まった。しかし、気泡は両方の相から浮力を受けているので、界面に留まっているのは、気泡における W|A 界面での表面張力のせいなのかもしれない。その気泡に働いている表面張力は重力方向で気泡に働き、O|A 界面での表面張力より優勢である。水相への界面活性剤 (SDS) を加える、気泡の位置は上昇した。これは W|O 界面に留まっている気泡に対して表面張力が寄与している証拠である。

気泡の大きさを変えるために O|W の上に決まった量の空気を注入した。大きな気泡は界面の高い位置、すなわち気泡の水を退けている量と油を退けている量との比の大きくなる位置で留まった。浮力は明らかに気泡の体積に比例して増加する。それに対して W|A 表面張力は気泡の水と接している表面積に比例する。その結果、前者の力は気泡が大きくなるにつれて後者より優勢になる。その結果、気泡が大きくなるにつれて気泡は境界面の上へと上昇した。

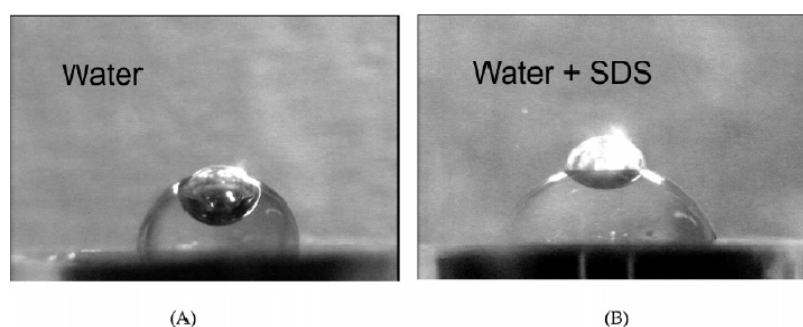


Fig. 2 気泡は O|W 境界面に故意的に注入した。油相は NB で水相は 0.5 M Na_2SO_4 と (A) は SDS なしで (B) は 0.015 mM SDS。

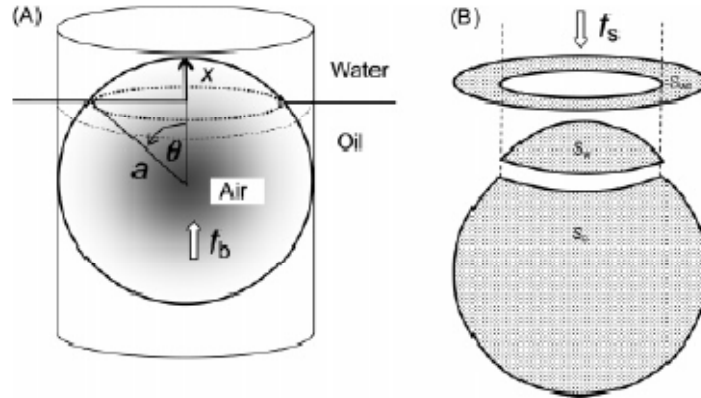


Fig. 3 W|O 界面にある球形の気泡のモデル(A)で W|A、W|O、O|A において 3 つの表面張力を含んでいて、3 つの界面の表面積(B)がある。

気泡の位置の界面張力と大きさの依存性を示す方程式を考えてみた。O|W 界面に留まっている半径 a の球形の気泡は表面張力と浮力の釣り合いによって支えられている。Fig. 3A に示しているように、一つの界面に垂直な円柱のセルを考える。それは気泡を取り囲んでいる。気泡の最高点から界面の間の距離を x とし球形から界面の頂点角度を θ とすると、 x と θ の幾何学的な関係は、 $x = a - a \cos \theta$ と与えられる。水相や油相に接している気泡の部分的な表面積は、(Fig. 3B) それぞれ次のように表せる。

$$S_w = \int_0^\theta (2\pi a \sin \phi) a d\phi = 2\pi a^2 (1 - \cos \theta)$$

$$S_o = \int_\theta^\pi (2\pi a \sin \phi) a d\phi = 2\pi a^2 (1 + \cos \theta)$$

円柱内に 3 つの界面が存在する。即ち、W|O、W|A、と O|A 界面である。3 つの界面の面積は x の変数であるから円柱内の 3 つ表面エネルギーは x に依存する。

W|O 界面 (Fig. 3B) は、

$$S_{wo} = \pi a^2 - \pi (a \sin \theta)^2 = \pi a^2 \cos^2 \theta$$

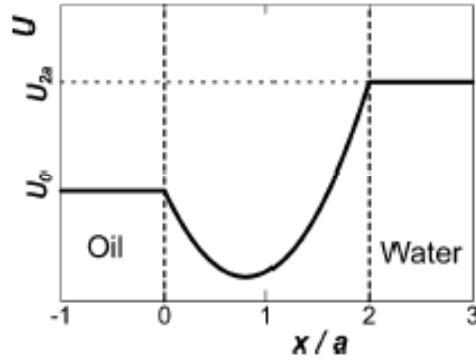
W|A、O|A と W|O 界面の表面エネルギーはそれぞれ γ_w 、 γ_o 、 γ_{wo} とすると円柱内の表面エネルギーの合計は、次のように表せる。

$$U = \gamma_w S_w + \gamma_o S_o + \gamma_{wo} S_{wo} = \pi a^2 [2\gamma_w (1 - \cos \theta) + 2\gamma_o (1 + \cos \theta) + \gamma_{wo} \cos^2 \theta]$$

$\cos \theta$ を $\cos \theta = 1 - x/a$ を用いて x に置き換えると U は次のように書き直せる。

$$U = \pi a^2 [2\gamma_w x/a + 2\gamma_o (2 - x/a) + \gamma_{wo} (1 - x/a)^2] \quad (1)$$

Fig. 4 気泡の上昇距離に対する円柱内の全表面エネルギーの依存性



表面エネルギー U は x の 2 次関数で x/a との関係は Fig. 4 に示されている。気泡が油の中 ($x < 0$) にあるとき、エネルギーは $U_o = \pi a^2 (\gamma_{wo} + 4\gamma_o)$ となり γ_o に支配されている。水中 ($x > 2a$) にある気泡のエネルギーは $U_{2a} = (\gamma_{wo} + 4\gamma_w)$ となり γ_w に支配されている。 $x = a(\gamma_{wo} + \gamma_o - \gamma_w)/\gamma_{wo}$ for $0 < x < 2a$ でエネルギーの最小値が存在する。それ故に、気泡は浮力に反して W|O 界面で安定する。

x 方向の表面エネルギーによる力は次のように表せる。

$$f_s = -\frac{\partial U}{\partial x} = -2\pi a [\gamma_w - \gamma_o - \gamma_{wo} (1 - x/a)] \quad (2)$$

この力は浮力 f_b と釣り合っている。気泡の水を退けている体積と油を退けている体積をそれぞれ V_w 、 V_o とし、水と油の密度をそれぞれ d_w 、 d_o とすると浮力を次のように表した。

$$f_b = (V_o d_o + V_w d_w) g \quad (3)$$

水相と油相の体積は次のように与えられた。

$$V_W = \int_{a-x}^a \pi(a^2 - z^2) dz = \frac{\pi}{3} x^2 (3a - x)$$

$$V_O = \int_{-a}^{a-x} \pi(a^2 - z^2) dz = \frac{\pi}{3} [4a^3 - x^2(3a - x)]$$

方程式 2、3 に V_W と V_O を適用すると、次のような式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{a^2 g d_o}{6} \left[4 - \frac{x^2}{a^2} \left(3 - \frac{x}{a} \right) (1 - d_w / d_o) \right] \\ = \gamma_w - \gamma_o - \gamma_{wo} (1 - x/a) \end{aligned} \quad (4)$$

左側の項を y と表すと

$$y \equiv \frac{a^2 g d_o}{6} \left[4 - \frac{x^2}{a^2} \left(3 - \frac{x}{a} \right) (1 - d_w / d_o) \right] \quad (5)$$

なり、 x と a の値から計算することができる。式 4 は気泡が 0|W 界面に留まっているか浮いているのか判断する一般的な基準を提供する。例えば $x > 2a$

において気泡は浮いていて、 $0 < x < 2a$ において留まっている。基準は表面エネルギーの差か浮力のどちらか強い方に依存する。

注射器をコントロールすることで空気の体積を変えた。そして、写真から体積の異なった気泡の x と a を読んだ。式 5 を用いて x 、 a 、 d_o 、 d_w から y を計算し Fig. 5 に示したように $1 - x/a$ に対して y をプロットした。式 4 を支持する直線関係が見つかった。プロットのわずかにくぼんだ形は、球形から気泡が変形したことを示しているかもしれない。即ち、 $\gamma_w > \gamma_o$ という理由で、W|A 界面による気泡のくぼみの方が 0|A 界面のそれより大きいことを示している。eq. 4 によれば直線の傾きは $-\gamma_{wo}$ で切片は $\gamma_w - \gamma_o$ である。このプロットにおいて傾きと切片の値は、 $\gamma_{wo} = 1.29 \text{ mN m}^{-1}$ と $\gamma_w - \gamma_o = 0.90 \text{ mN m}^{-1}$ である。SDS は W|O 界面や W|A 界面に集まるので、 γ_{wo} 、 γ_w 、 γ_o をそれぞれ γ_{wso} 、 γ_{wsa} 、 γ_{oa} と書き換えた。S を SDS と表した。3 つの界面張力は入手できるデータとかなり異なっ

ていた。例えば、 $\gamma_{WA} = 72 \text{ mN m}^{-1}$ で $\gamma_{OA} = 43.3 \text{ mN m}^{-1}$ でこれは SDS が原因である。我々は $\gamma_{WSA} = \gamma_{OA} + 0.90 = 44.2 \text{ mN m}^{-1}$ だけ見積もることができる。

解析を行うにあたって気泡は球形であると仮定した。だがこの仮定はいつも間違っているかもしれない。なぜなら γ_{WSO} と γ_{WSA} の値には開きがあるから。しかし、球形からの気泡の直径の最大のずれは 200 ピクセルの直径の気泡で 1 ピクセルである。それはあてはめていく過程で含まれるエラーより小さい。

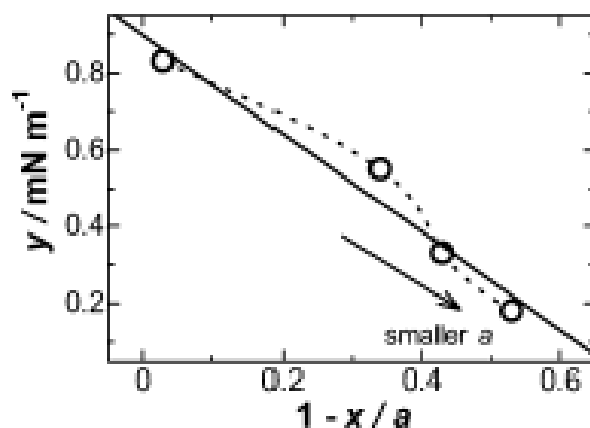


Fig. 5 NB 滴と 0.009 mM で $1 - x/a$ に対する y の依存性。 y は eq. 5 で定義されている。 x と y の値は注射器でコントロールした。

気泡の電気化学的な駆動。TPB 反応での酸化還元種として油相に Fc を加えた。参照電極と対極のある 0.15 mM SDS+0.5 M Na_2SO_4 水溶液中の GC 電極上に半球の NB 滴を置いた。GC 電極での Voltammogram (Fig. 6) にはヒステリシスのない酸化電流が見られた。 $0.40 < E < 0.55 \text{ V}$ では電流値が急激に増加し、 $E > 0.55 \text{ V}$ ではわずかに緩和した。我々は、 $0.55 < E < 0.80 \text{ V}$ でのゆるやかな電流を限界電流とみなす。しかしそれは安定状態ではない。安定状態は SDS を除いた同じ環境下で界面活性剤がないときはよりはっきり見えた[10]。その電流値は掃引速度 5~25

mV s^{-1} に依存せず、その結果、定常状態とみなすことができる。それらは油滴の半径に比例し、 $0|E$ 界面の円の円周に比例していると言える。それ故に、電流は薄いリング電極における拡散律速のはずである[10a]。電流は TPB での Fc の酸化のよるもので発生した Fc^+ は対イオンの移動がなく $0|W$ 界面を移動すると考えられている[10]。なぜならアニオンである硫酸塩は油に溶けることができないためである。その結果、発生した Fc^+ は油相の電荷を中性に保つために水相に追い出される。水相に追い出された Fc^+ は負方向への電位掃引時に 0.22 V で還元された。

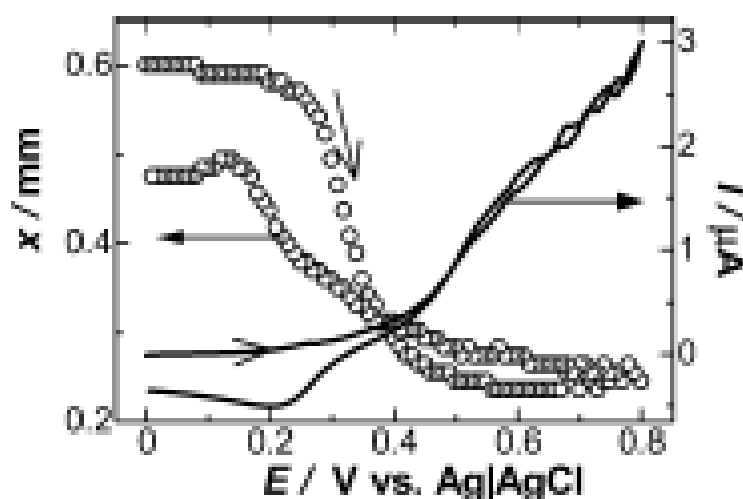


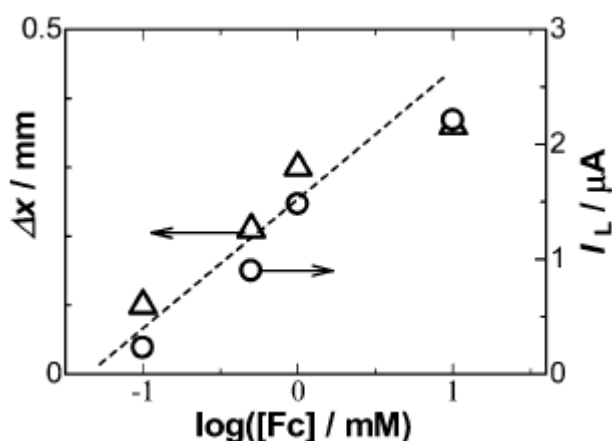
Fig. 6 掃引速度 10 mV s^{-1} に 0.15 mM SDS + 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中の GC 電極上の半球上の油滴内の 10 mM Fc の voltammogram。油滴の直径は 1.13 mm で気泡の直径は 0.60 mm である。細い矢印は電位掃引方向を表している。

半球上の油滴の最高点に気泡を注入したら、気泡はすべて水相にある状態 ($x = 2a$) であり、即ち気泡の底は半球上の油の最高点と接している状態であった。電位が正方向に高くなると気泡は油の中に沈んでいった。気泡の動きはデジタルビデオカメラで撮影した。その動きは電極電位の掃引に同調していた。電位に対する気泡の位置の変化は Fig. 6 にボルタモグラムと一緒に示されている。気泡は酸化電流が流れるに連れて単調に油に沈んでいった。それは疑似の限界

電流領域で油の中に半分入り込んだ状態で留まった。電位を最初の電位に戻していくと、気泡は最初の位置に向かって上昇していった。しかし、電流は $E < 0.2 \text{ V}$ で減少したが、最後の気泡の高さは電位掃引前の高さより低くなった。 x の最大移動距離、 Δx 、(0.35 mm Fig. 6) は Fig. 7 に示すように Fc の濃度が増加するにつれて大きくなった。 Δx の濃度依存性は限界電流の依存性に近くなった (Fig. 7)。それ故に、この動きは Fc の酸化が原因であるはずだ。Fc がいないときは気泡が動かなかった。その動きの可能性は Fc の酸化に伴う油内の対流がある [10c]。炭素粉末の動きから求めた流れの速度は、 0.2 mm s^{-1} で三相界面から油滴の最高点 (約 0.6 mm) までの伝達に 3 s かかる。しかし、その時間は実験結果より時間が長くかかっている。

Fig. 7 電位を 0.0 から 0.8 V の間を回したとき、Fc の濃度に対する限界電流値の変化と気泡の動きの最大距離の変化。

気泡の動きの原因は界面付近の界面張力の変化が原因であると予想される。その変化は TPB で発生した Fc^+ が原因であるかもしれない。もし Fc^+ が TPB から気泡まで拡散して気泡に届いたのならば、拡散層と時間の関係から半径 0.8 mm



の油滴で 600 s を必要とする。しかし、Fig. 6 の x vs E の曲線は voltammogram からそのような遅れがないことを示している。それ故に、拡散は気泡の動きに

対応していない。酸化からの遅れを見積もるために、我々はビデオを撮影している間、Fc を酸化させるために (0.1 to 0.7 V) 電極電位をステップさせた。残念にも我々は電位ステップをビデオ撮影開始と同期させることに失敗した。別の方法は、電位がステップした瞬間をビデオマイクロスコープで撮影することである。我々は電位がステップした瞬間に発光ダイオードが光るような回路を作った。我々は、ビデオ動画のフレームが明るくなることから電位がステップした瞬間が識別できた。電位ステップ後の x の時間変化は Fig. 8 に示した。電位 B テップから推定線との切片までの時間 t_m は約 0.02s であった。ビデオには先天的な遅れが 0.033 s ある。それは 2 つのフレームの間の経過時間であり、実際の反応時間は 0.053 s より短いはずだ。この期間は Fc^+ が半球の半径を横切る拡散時間よりはるかに短い。電気化学的な駆動のための我々の考えは、発生した Fc^+ が原因で O|W 界面を平行移動させる動きである。

表面表力の局所的な違いによって O|W 界面が動くモデルを提案する (Fig 9A)。Fig. 9A の右側より左側の方が界面活性剤の濃度が高いとき、表面エネルギー (張力) は右側より左側の方が低い。界面の力は左方向に働く。その時、界面は左向きの速度を得る。速度は明らかにバルクで衰えるはずだ。界面が左に動いたとき、界面活性剤はそこに集められるだろう。しかし、1 部分での表面濃度には限界がある。なぜなら界面活性剤同士の電荷の反発や熱分散があるからだ。我々は TPB 反応にこの概念を適用する。TPB での Fc の酸化には界面活性剤層を通過する電荷中和を伴う必要がある。硫酸アルキルイオンは酸化のための電荷中和として働くかもしれない。それ故に、TPB 付近の SDS の濃度は酸化前より低くなる (Fig. 9B)。SDS の表面濃度の違いは TPB から O|W 界面に沿った流れの原因の

はずである。SDS の豊富な層は、リング状の TPB から半球状の最高点に向かう流れによって集中する。つまり、気泡付近の SDS の濃度を増加させるために SDS が最高点付近で分散する。Fig. 2 で示したように、濃度の増加は気泡を押し下げるはずだ。

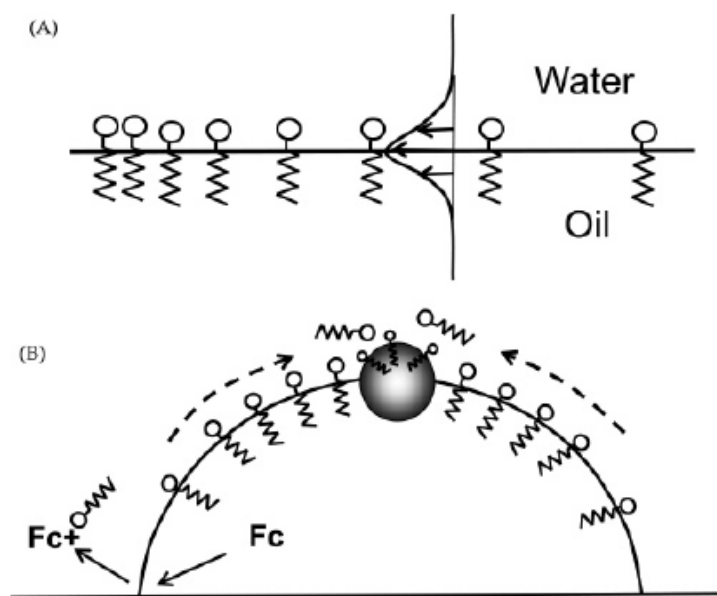
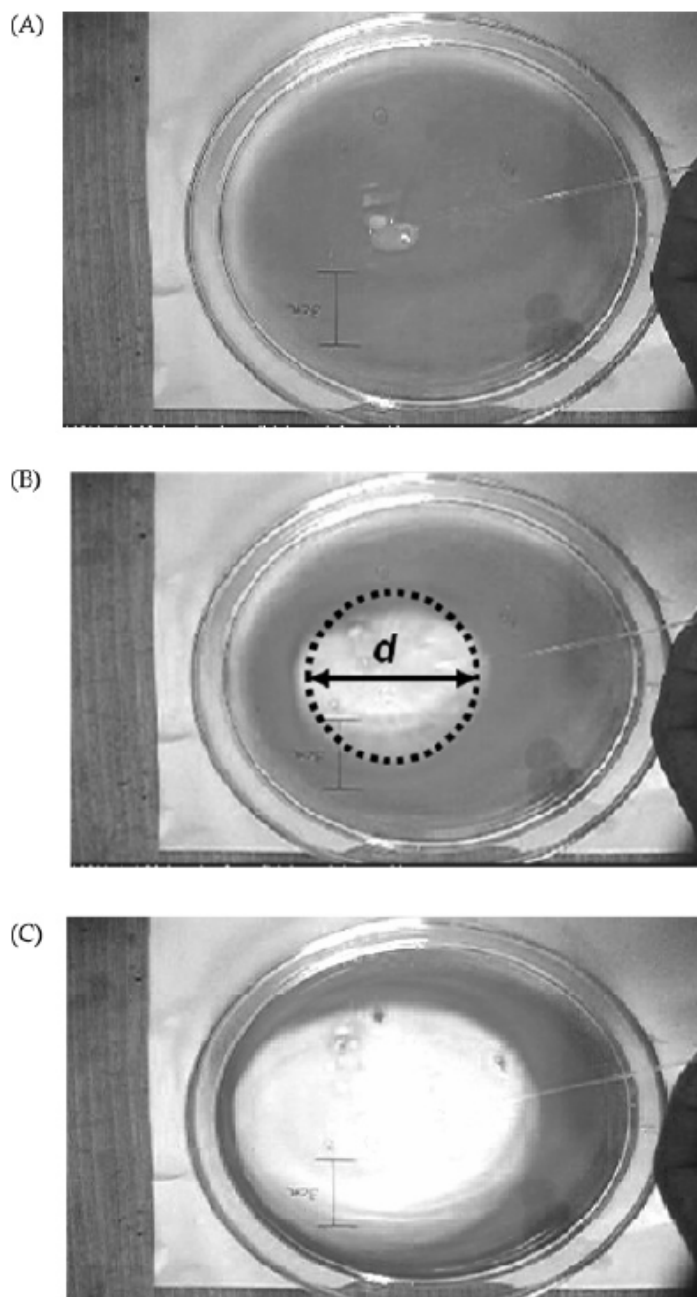


Fig. 9 (A) の図は、界面活性剤の濃度の局所的な差によって起きる流れで、(B) は三相界面での Fc の酸化が原因で気泡付近の界面活性剤の集合。(A) の矢印は速度分布を示している。

濃度の局所的な差によって O|W 界面上の流れが起きていることを実験的に正当化する必要がある。正当化するための我々の実験装置は水表面の色のついた油の拡がりである。Fig. 10 に示すように、油の上に SDS 水溶液を垂らした。色のついた油として 5 cSt の Fc を含んだシリコンオイルを用いた。その油は直径 15 cm のペトリ皿内の 0.5 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液の表面上で拡がった。10 mM SDS 水溶液を拡がった黄色い油の上に垂らしたとき、Fig. 10B, C に示しているように、SDS

の水滴は油相を排他しながら水相上を同心円上に拡がった。この排他する現象は次のように説明することができる。SDS 水溶液の滴は油相を通過して水相に溶けようとする。落下地点は水|SDS|空気の界面が形成される。Fig. 5 に示したように、この形成された界面は、O|A 界面や O|W 界面より表面張力が小さい。それ故に、ペロリ皿の端に向かって同心円上に拡がっていった。

Fig. 10 0.5 M Na_2SO_4 水溶液の表面上に拡がった Fc を含んだ 5 cSt シリコンオイルを拡



大した写真(A)で、拡がった油表面上に 10 mM SDS を垂らして、0.07 s 後すぐの写真(B) 0.13 s 後の写真(C)。油の排他はほぼ円上で、(B)に示した直径 d であった。

同心円状の拡がりの定量的な測定として、Fig. 10B に示したように、我々は、油を排他した円の直径 d を評価した。Fig. 11 は直径の時間変化を示していて、時間とともに増加した。 $t > 0.6$ s で、部分的に直径は定常値になった。なぜなら、一部がペトリ皿の端で油の拡がりが止まったことや一部が拡大によって水相で希釈された SDS が欠乏したからである。拡大が同心円状に起きたのは、排他した直径というよりむしろ排他した面積は、時間に対して直線的に増加することが予想される。Fig. 11 に示したのは、我々が排他面積の時間変化をプロットした結果である。直線関係は表面経過を支配する速度を決定する助けになる。これは、油フィルムの表面張力の違いや SDS が水に拡がることを意味している。傾き、即ち、面速度は 3.9 cm s^{-1} で $t = 0$ でも直線的な速度は 4.0 cm s^{-1} である。これらの値は、0.02 s を、それぞれ $4\pi\gamma_0^2$ や r_0 で割った値で一般的な期間と一致する。 γ_0 は油滴の半径である。この期間は Fig. 8 で得た値 (0.052 s より短い) に一致しない。

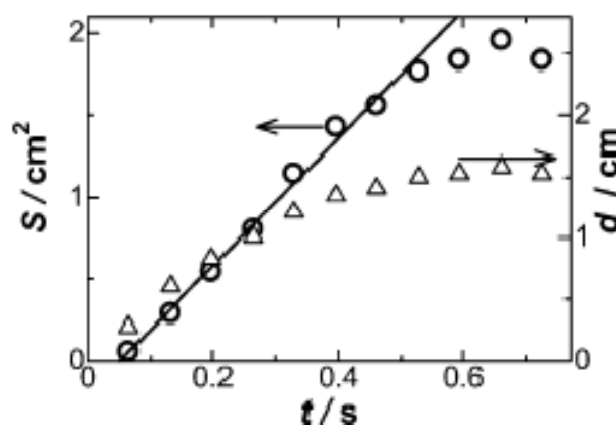


Fig. 11 水に浮いた油面に 10 mM SDS を垂らした後の同心円状の拡がりの直径(Δ)の時間依存性と面積(○)。

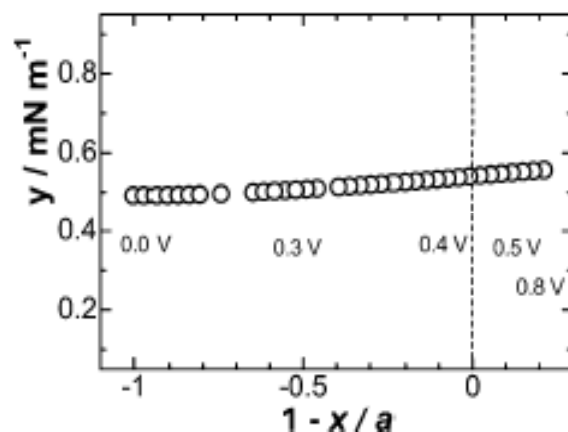


Fig. 12 Fig6 のデータから求めた $1 - x/a$ に対する y の変化。 y の尺度は Fig. 5 と同じである。

我々は、Fig. 5 で行われたよう Fig. 6 の電位依存性 eq4 に適用した。だが、eq4 は、 γ_w 、 γ_o 、 γ_{wo} について電位変化を含んでいたが、まずそれらを見捨てる。Fig. 12 は a 、 d_w 、 d_o の知られている値で $1 - a/x$ に対する y の変化を示している。図の中の数値は電位を示している。傾きは、Fig. 5 の大きな傾きに比べて、ほぼ傾きは 0 である。傾きの値は正で、 γ_{wo} の値は負であることを意味している。この不合理は、 γ_w と γ_{wo} の電位依存性か、それとも $0|W$ 界面での局所的な SDS の濃度変化の電位依存性が考えられるかもしれない。表面張力の電位依存性は拡散二重層の理論においてよく知られている[18]。しかしながら、Fc のない状態で電位を掃引しても動きを見つけられなかったからである。対照的に、濃度依存性は、SDS の濃度が高い場合では、気泡の上昇移動から明らかであった。その結果、表面張力の電位依存性より選ぶべきである。これは SDS が気泡に局所的に蓄積する間接的な証拠である。

結論

油相に注入した気泡は、電極上の半球の油の最高点に留まった。気泡の一部は水を追い出している。浮力に逆らって留まっているのは、重力方向に気泡の W|A 界面での表面張力が原因だと考えられる。力のつり合いを、円柱モデルを基礎にして W|A、W|O、O|A 界面での表面張力と浮力を用いて定式化した。W|O 界面に位置するために気泡は最小のエネルギー状態ととる。この式は、W|O 界面に留まったり浮いたりする気泡の一般的な安定性を議論する手助けをするかもしれない。小さな気泡はブラウン運動にさえ動かされるほど敏感である。

気泡は TPB で Fc が酸化すると油相に向かって沈んでいった。その結果、浮いたり沈んだりする気泡の動きは、 Fc のボルタモグラムの形に近かった。電極反応への動きの対応は、 Fc^+ の拡散よりはるかに速かった。可能な速い過程として、我々は W|O 界面の対流を考慮した。対流は、界面活性剤の表面濃度の局所的な違いが原因で起こる。このタイプの対流は、SDS 水溶液を油層に垂らしたとき、水表面に拡がった色のついた油の同心円状に排他されることによって実証した。

参考文献

- * Corresponding author (kaoki@u-fukui.ac.jp, fax +81 776 27 8494).
- (1) (a) Komorsky-Lovric, S.; Riedl, K.; Gulaboski, R.; Mirceski, V.; Scholz, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 8000. (b) Gulaboski, R.; Mirceski, V.; Scholz, F. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 277. (c) Scholz, F.; Gulaboski, R.; Mirceski, V.; Langer, P. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 659.
- (2) (a) Scholz, F.; Komorsky-Lovric, S.; Lovric, M. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 112. (b) Hermes, M.; Scholz, F. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 845. (c) Lovric, M.; Scholtz, F. *J. Solid State Electrochem.* **1997**, *1*, 108.
- (3) (a) Chang, C.-L.; Lee, T.-C.; Huang, T.-J. *J. Solid State Electrochem.* **1998**, *2*, 291. (b) Gulaboski, R.; Mirceski, V.; Scholz, F. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 277. (c) Donten, M.; Stojek, Z.; Scholz, F. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 324. (d) Tasakorn, P.; Chen, J.; Aoki, K. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *533*, 119.
- (4) (a) Bond, A. M.; Marken, F.; Williams, C. T.; Beattie, D. A.; Keyes, T. E.; Forster, R. J.; Vos, J. G. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1977. (b) Bond, A. M.; Feldberg, S. W.; Miac, W.; Oldham, K. B.; Raston, C. L. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *501*, 22. (c) Zhang, J.; Bond, A. M. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 2694.
- (5) (a) Bak, E.; Donten, M.; Stojek, Z. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 483. (b) Bak, E.; Donten, M. L.; Donten, M.; Stojek, Z. *Electrochem. Commun.* **2005**.
- (6) (a) Banks, C. E.; Davies, T. J.; Evans, R. G.; Hignett, G.; Wain, A. J.; Lawrence, N. S.; Wadhawan, J. D.; Marken, F.; Compton, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4053. (b) Wadhawan, J. D.; Evans, R. G.; Banks, C. E.; Wilkins, S. J.; France, R. R.; Oldham, N. J.; Fairbanks, A. J.; Wood, B.; Walton, D. J.; Schroeder, U.; Compton, R. G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9619. (c) Giovanelli, D.; Davies, T. J.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 3889. (d) Wadhawan, J. D.; Wain, A. J.; Kirkham, A. N.; Walton, D. J.; Wood, B.; France, R. R.; Bull, S. D.; Compton, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11418. (e) Davies, T. J.; Brookes, B. A.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 193. (f) Davies, T. J.; Wilkins, S. J.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 260.
- (7) (a) Marken, F.; McKenzie, K. J.; Shul, G.; Opallo, M. *Faraday Discuss.* **2005**, *129*, 219. (b) Marken, F. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2315. (c) Ghanem, M. A.; Marken, F. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1333. (d) Bonne, M. J.; Reynolds, C.; Yates, S.; Shul, G.; Niedziolka, J.; Opallo, M.; Marken, F. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 327.
- (8) (a) Niedziolka, J.; Opallo, M. *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 475. (b) Opallo, M.; Saczek-Maj, M. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 306. (c) Shul, G.; Opallo, M. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 194.
- (9) (a) Samec, Z.; Marecek, V.; Weber, J. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *103*, 11. (b) Girault, H. H. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bockris, J. O. et al., Eds.; Plenum Press: New York, 1993; Vol. 25, pp 1–62.

- (10) Aoki, K. K.; Tasakorn, P.; Chen, J. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *542*, 51.
 (b) Chen, J.; Sato, M. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *572*, 153. (c) Aoki, K.; Satoh, M.; Chen, J.; Nishiumi, T. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *595*, 103.
- (11) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John-Wiley and Sons: New York, 1976; pp 4–15.
- (12) (a) Sanfelda, A.; Sefiane, K.; Beniellic, D.; Steinchen, A. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 153. (b) Loubière, K.; Hébrard, G. *Chem. Eng. Proc.* **2004**, *43*, 1361. (c) Teschke, O.; Souza, E. F. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *447*, 379. (d) Ashokkumar, M.; Grieser, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19356.
- (13) (a) Tsuge, H. Hydrodynamics of bubble formation from submerged orifices. In *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Cheremisinoff, N. P., Ed.; Gulf Publishing: Houston, 1986; pp 191–232. (b) Sadhal, S. S.; Ayyaswamy, P. S.; Chuang, J. N. *Transport Phenomena with Drops and Bubbles*; Springer-Verlag: New York, 1997; pp 311–402. (c) Lee, J.; Kentish, S.; Ashokkumar, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14595.
- (14) (a) Krzan, M.; Zawala, J.; Malysa, K. *Colloid Surf., A* **2007**, *298*, 42. (b) Malysa, K.; Krasowska, M.; Krzan, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, *114*, 205. (c) Kemiha, M.; Olmos, E.; Fei, W.; Poncin, S.; Li, H. Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 6099. (d) Liao, Y.; McLaughlin, B. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *224*, 296.
- (15) (a) Sunartio, D.; Ashokkumar, M.; Grieser, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6031. (b) Sunartio, D.; Ashokkumar, M.; Grieser, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20044. (c) Oolman, T. O.; Blanch, H. W. *Chem. Eng. Commun.* **1986**, *43*, 237. (d) Lee, J.; Kentish, S.; Ashokkumar, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5095. (e) Zahradnik, J.; Fialova, M.; Linek, V. *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 4757.
- (16) (a) Kamath, V.; Prosperetti, A., *J. Acoust. Soc. Am.* **1989**, *85*, 1538. (b) Blake J. R.; Gibson, D. C. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1987**, *19*, 99. (c) Klaseboer, E.; Khoo, B. C. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 4808.
- (17) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John-Wiley and Sons: New York, 1976; pp 464–474.
- (18) Bard, A. J.; Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John-Wiley & Sons: New York, 2001; pp 540–541.

第5章 イオン液体を含むトルエンと水から成る界面のマンガンプルフィリンの反応

導入

電極表面を修飾するのに、酸化還元種を含んだ疎水性有機溶媒の滴を並べたり[1]、一滴を電極表面に置いたり[2]、薄いフィルム[3]を用いている。近年では修飾電極を水溶液中で用いて研究することが盛んである[4-6]。典型的に、電極反応過程は、有機溶媒中の酸化還元物質との電子の授受である。それには、液 | 液界面でのイオン移動が伴う。この過程はどちらの相ともに電氣的に中性を確保するためである。導電性の弱い有機溶媒滴の電極反応過程の場合は、電気伝導体 | 有機溶媒相 | 水溶液相の三相界面で反応が始まる。電極が電子とイオン移動の対を意味している支持塩を含んだ有機溶媒やイオン液体で修飾されているときは、反応領域は三相界面に限定する必要がない。ある場合では、電解質を有機溶媒に加えると電極反応全体のメカニズムがかわるかもしれないと考えられている[7, 10, 39]。

疎水性の分極溶液として酸化還元液体や酸化還元種を含んだ溶液が電極を修飾するために用いられてきた。ニトロベンゼン、2-ニトロフェニルオクチルエタンやその他の溶液がデカメチルフェロセンのような酸化還元物質とともに用いられた[2, 6, 7, 9, 13]。配位座に酸化還元種が配位した物質(例えば、金属ポルフィリン錯体)を扱う研究の場合は、より強い配位性溶媒、例えばベンゾニトリル[14]や4-(3-フェニルプロピル)ピリジンが用いられる[15-17]。最近では、電極修飾のために用いる溶媒の範囲は、電気伝導率が低く弱い配位性溶媒(例えば、

トルエン)に広がった[18, 19, 39]。

支持塩を溶かしたトルエンは、より分極した溶媒に溶解性の低い酸化還元種の電気化学的な研究をする場合に、適した溶媒として既に認知されていた[20–24]。最近では、ホスホニウム-ホスペイトイオン液体：トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)-トリフルオロホスペイト(cph. aph) (Fig. 1)がこの溶媒の場合に効果的な支持塩であると報告された[24]。この溶媒と塩はとても興味があるように思える。なぜなら、最近ではイオン液体での電気化学への興味が増加していて[32–34]、電気化学的にイオン液体 | 水界面をイオン移動させる研究[10–12, 31]が行われているからだ。実際に、トルエン滴内に含まれている cph. aph. は、中性物質-カチオンに相当するテトラブチルフェロセンの電気化学的な酸化還元反応によって発生するイオン移動を促進することが、最近になって示された[39]。

この章では、電荷を持った酸化体からの電気化学的な還元反応で中性になる-テトラフェニルポルフィリンマンガン(Ⅲ/Ⅱ) ($\text{MnTPP}^{+/0}$) を含む組み合わせに広げた。水溶液に接している GC 電極上の異なった液滴によって形成させる液 | 液界面のイオン移動の反応性を研究する。得られた結果を、支持塩のないトルエンで得られた結果と比較する。広い範囲で水溶性/疎水性が異なった性質の支持塩を、MnTPP と電極での電子のやり取りに伴う、油 | 水界面でのアニオンの移動の検出、検証をするために用いる。

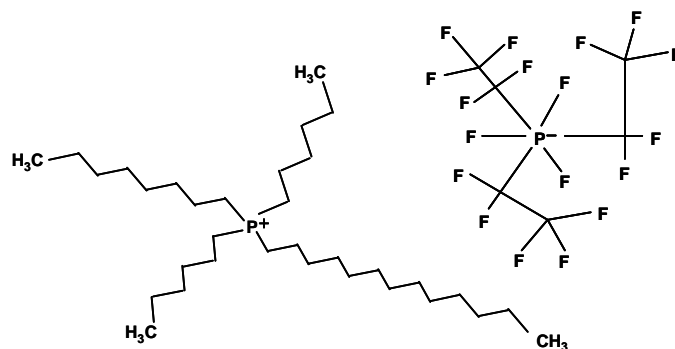


Fig. 1 本研究で用いられたトリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)-トリフルオロホスペイト (cph. aph)。

実験

化学物質

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィリンマンガン(Ⅲ)クロライドとトルエン(99%+)はアルドリッチから購入した。フェロセンは ABCR から購入した。トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)-トリフルオロホスペイトと KPF_6 はマークから購入した。その他の支持塩、例えば、 NaF 、 NaSCN 、 KBr 、 KCl 、 NaSCN 、 NaClO_4 や KNO_3 (分析等級)は、POCh から購入した。すべての化学物質は、さらに浄化をすることなしに使用した。水はフィルター濾過と脱イオンを ELIX システム(ミリポア)で行った。

実験装置と方法

サイクリックボルタンメトリー (CV) やディファレンシャルパルスボルタンメトリー (DPV) は、PGSTAT30 Autolab (Eco Chemie, NL) 電気化学システムで行った。DPV の実験パラメーターは、モジュレーション時間が 0.05 s、インターバル時間が 0.5 s、電位ステップ幅が 0.005 V、モジュレーションアンプリチュードが 0.025 V であった。CV や DPV の実験において初期電位は、電位窓の最も高

電位とした。

バルク相として Mn(III)TPPCI と cph. aph のトルエン溶液での実験の場合、幅が $10\ \mu\text{m}$ で長さが $1\ \text{mm}$ の金のマイクロバンド電極 (Windsor Scientific Ltd.) を用いた。電極表面に直接、溶液を置きセルをアルゴン雰囲気下にして実験を行った。

テフロンの円柱 (nLab) に埋め込んだ GC 電極を溶液で修飾したもので実験を行った。その幾何学的な表面積は、 $0.031\ \text{cm}^2$ であった。GC 電極は柔らかい布の上の $1, 0.3, 0.05\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 (Buehler) の懸濁液で磨いた。電極表面は、3つの異なった方法で修飾した。 $0.001\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{MnTPPCI}$ と $0.4\ \text{mol dm}^{-3}$ cph. aph のトルエン溶液の滴を2つの方法で直接的に修飾した。それは、GC 電極の中心部分だけを滴で覆う方法 (Fig. 2a) かまたは、GC 電極の周りのテフロン部分まで完全に覆う方法 (Fig. 2b) である。その他の実験では、油相の $0.08\ \mu\text{l}$ は、アセトニトリルで希釈した ($1:25\ \text{v/v}$)。より揮発性の高い溶媒を乾燥させた後、微小滴の分布の結果から GC 電極上に、不均一に斑点状を形成した液滴が残った。最後の過程は、 $0.001\ \text{mol dm}^{-3}$ の支持塩のないトルエン溶液の沈殿物でも実行した。GC 電極とともに、白金線 (直径 $0.5\ \text{mm}$)、銀 | 塩化銀 | KCl 電極を水溶液中に差し込んだ。すべての実験は、室温 ($22\text{--}23^\circ\text{C}$) で実行された。溶液は純粋なアルゴン (99.9%) で脱酸した。

Fig. 1(a)

Fig. 1(b)

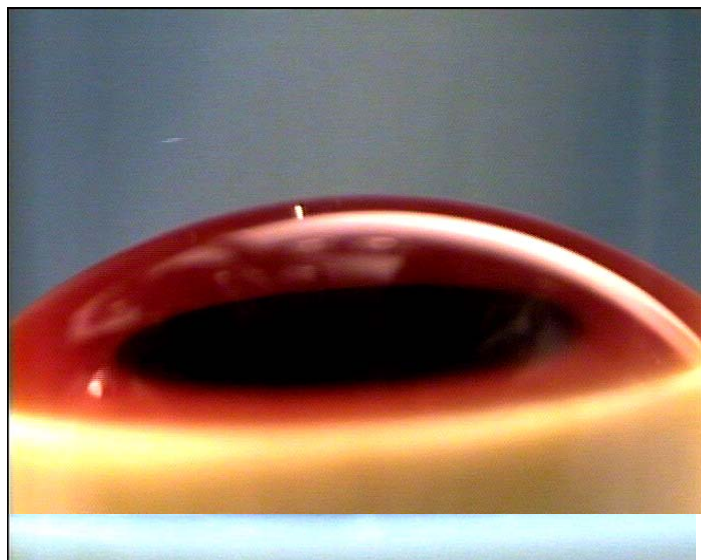


Fig. 1 0.001 mol dm⁻³ MnTPPCI と 0.4 mol dm⁻³ cph. aph 溶液の滴で、(a)は GC ディスク電極の中心部分だけを覆い、(b)は GC 電極の周りのテフロンまでの全体を覆った写真。

電子分光吸着は、2 mm 経路長さのセルの分光光度計 (Thermo)、Nicolet Evolution 300 UV-Visible で記録した。

結果

まず初めに、支持塩として cph. aph を含んだトルエン溶液中の MnTPPCI のボルタモグラムの測定を行った。ボルタモグラムは 10 μm の幅のマイクロバンド金電極で観察された (Fig. 3)。それは、電位が -0.73 vs. Fc⁺/Fc で金属錯体の中心部分の金属の電気化学還元の見証を示している。



ボルタモグラムから計算した拡散係数の値は、 $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。トルエン溶媒中のポルフィリン錯体の拡散はもっと速く、メチレンクロライドの場合に報告された値に似ている[22]。その原因は、トルエンの低い粘性(0.56 mPa s)が原因である[24]。しかし、高い粘性を持つ cph. aph (465 mPa s)を加えられことは、Stokes-Einstein 方程式から予想される通り、拡散係数を減少させた[24, 37, 38]。

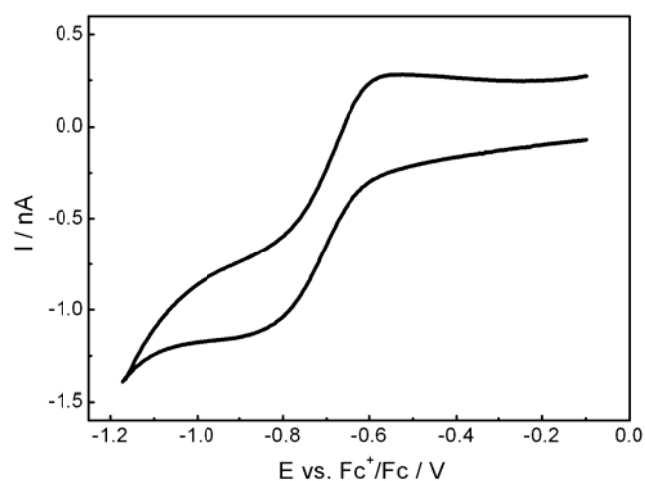


Fig. 3 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ MnTPPCI と 0.4 mol dm^{-3} cph. aph のトルエン溶液中で幅が $10 \text{ } \mu\text{m}$ の金電極を用いて得られたボルタモグラム。掃引速度は 10 mV s^{-1} 。

極性非プロトン性溶媒で MnTPP^+ へのアニオンの弱い軸の結合はすでに報告されていた[35, 36]。我々はこの過程が Mn(II)TPP の形成に続く液 | 液界面のイオン移動のメカニズムに影響を与えるかもしれないと予想した。それ故に、トルエン中で MnTPP の電氣的な吸着分光は cph. aph の濃度を関数として記録された。

cph. aph を加えることによってスペクトルは影響を受ける。電解質の濃度の増加の影響は、ソレーバンド (VI、Va, V) の場合にもっともはっきりしている。

Cph. aph を加えていくと、すべての吸収帯の強度が減少した。加えて、ブルーシ

フトによってバンドVの肩が現れた。cph. aph を加える効果は、Q(IV, III)帯の場合にも目に見える変化があった。特に、IVとIIIとそれらの位置 (Fig. 4b) のブルーシフトに相当する強度の比の減少は、軸上の位置のアニオン交換のサインとして考えられる[36]。平衡反応は



Fig. 4 のデータから、eq. (2) に示された平衡の競合は、aph⁻配位子と Cl⁻ の比が 103 より大きくなったとき、右にシフトされると考えられるかもしれない。おもしろいことに、スペクトルの変化の観察は、例えばテトラヒドロフラン[36]または、ピリジン[35]や軸上のライゲーションの強い証拠を提供する分極溶媒でのこれらの観察と定性的に似ている。

Fig. 4a

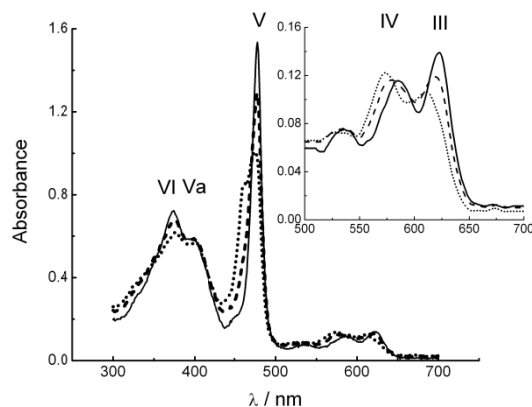


Fig. 4b

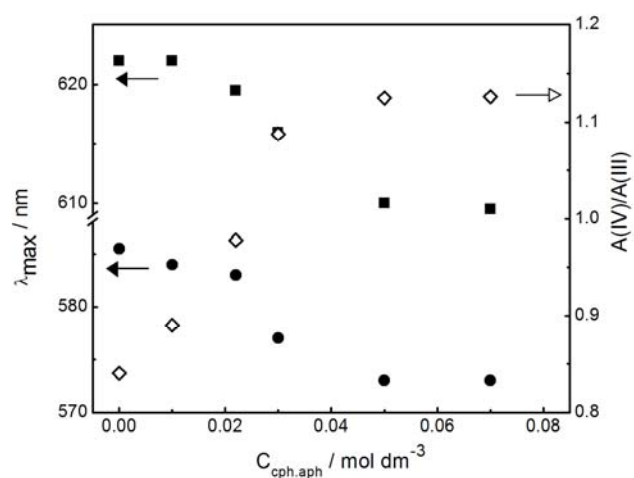


Fig. 4 (a)トルエン溶媒中の $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の電気的な吸着スペクトル。トルエン溶媒中の cph. aph の濃度は、0(実線)、0.022(破線)、0.05(点線) mol dm^{-3} 。(b) cph. aph の濃度 ($C_{\text{cph.aph}}$) の関数として、Q 帯 (λ_{max}) のIV (●)、III (■)、IVとIIIの大きさの比 ($A(\text{IV})/A(\text{III})$) の変化。

トルエン | 水溶液の電解質 2 相性システムでの Mn(Ⅲ/Ⅱ) TPP のボルタンメトリー

Fig. 5 に示したのは、GC 電極上の $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ MnTPP と 0.4 mol dm^{-3} cph. aph の滴の還元反応の場合に得られた(1 周目)のボルタモグラムである。とてもきれいな形のピークの信号が得られた。ピークの形の信号は、トルエン滴内の Mn(Ⅲ) TPP の金属錯体の電気化学還元に参加している [15, 16]。

Fig. 5a

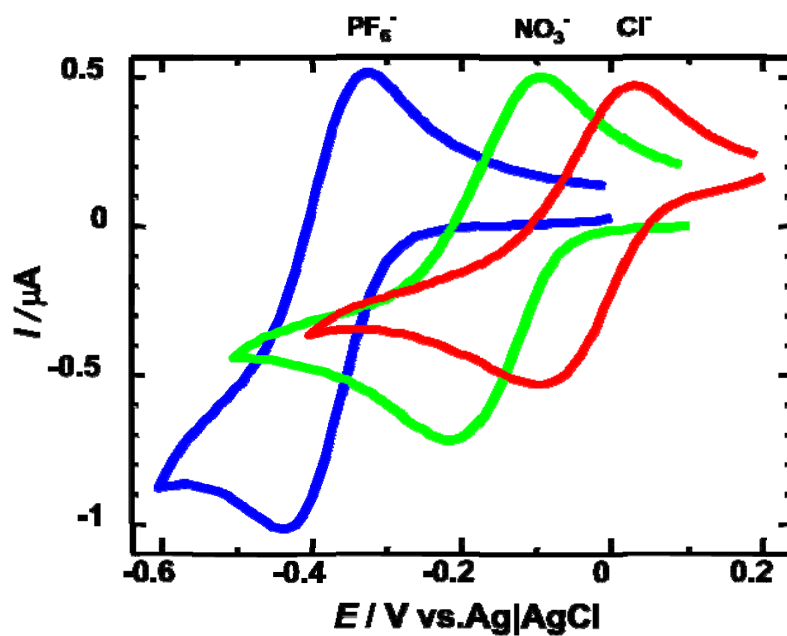
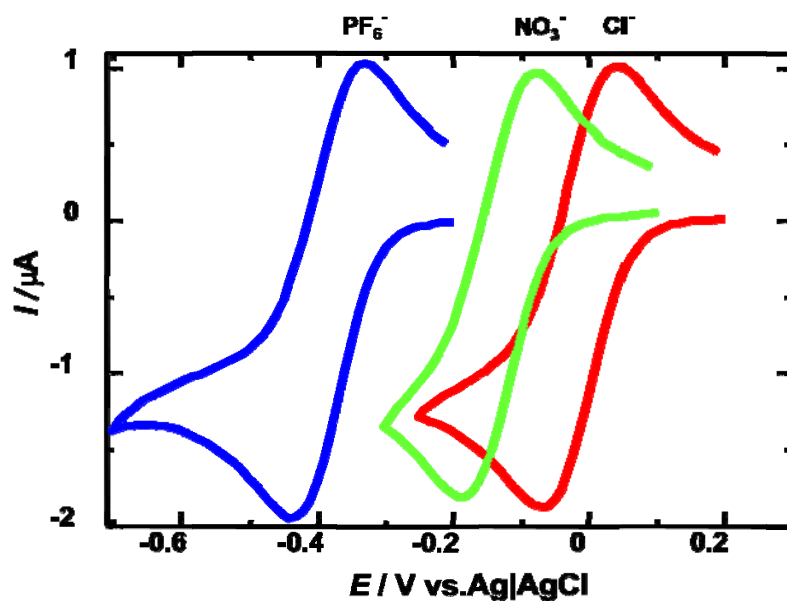
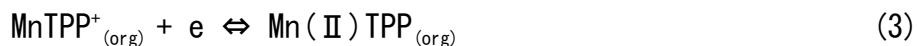


Fig. 5b

Fig. 5 0.1 M の支持塩を含んだ水溶液中の GC 電極上の $0.08 \mu\text{l}$ の $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ MnTPPCI と 0.4 mol dm^{-3} cph. aph のトルエン滴のボルタモグラム。掃引速度は、 10 mV s^{-1} 。(a)は Fig

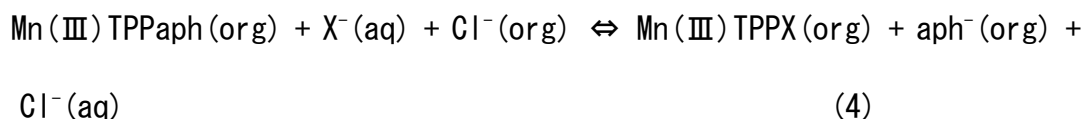


1a の滴で、(b)は Fig. 1b の滴。水溶液中のアニオンは図に示してある。

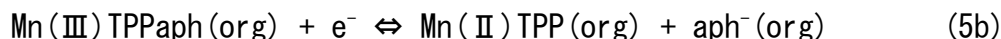


反応(3)の可逆の性質は、DPVによって示されている(ここには図を載せていない)。

ボルタメリック信号の位置は、水溶液中にあるアニオンに依存した。すなわち、水溶液中にあるより強い親水性のアニオンの存在下での油滴内のMn(III)TPP⁺の電気的な還元は容易だった。それは、水溶液中にあるアニオン X⁻と金属に結合している aph⁻が入れ代わる Mn(III)TPP⁺の軸上の配位座の置換活性が原因である可能性が高く、次のような平衡式が考えられる。



それ故に、平衡の移動は有機溶媒と水溶液中のアニオン X⁻の分配係数と有機溶媒相の Mn(III)TPPX の平衡定数のどちらともに依存する。疎水性のアニオン aph⁻の水相への移動に関しては、むしろ不可能である。我々は電子移動反応と錯体の解離から成り立っている全体の電極反応過程を提案する。



有機溶媒相全体を含めて電荷を中性に保つために X⁻や Cl⁻のアニオンが移動することが次の通りであった。



電極反応のメカニズムを確かめるために Nernst type equation[5]に関して解析した。

$$E_p = E_{\text{MnTPP(III/II)}_{\text{org}}}^0 + \Delta_{\text{aq}}^{\text{toluene}} \phi_{X^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{X_{\text{aq}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Mn(III)TPPCl}_{\text{org}}}^*}{2}$$

(7)

この方程式において、 $E_{\text{MnTPP(III/II)}_{\text{org}}}^0$ は油相の MnTPP (Ⅲ/Ⅱ) の標準酸化還元電位、 $\Delta_{\text{aq}}^{\text{toluene}} \phi_{X^-}^0$ は水相から油相への X^- の移動の標準自由エネルギーを表している。 $c_{X_{\text{aq}}}$ と $C_{\text{Mn(III)TPPCl}_{\text{org}}}^*$ はそれぞれ、水相と油相の X^- と Mn (Ⅲ) TPPCl の初期濃度である。油相の Mn (Ⅲ) TPPCl の分離平衡には関心がなかった。なぜなら、生成定数がとても大きいと予想されたからである。アニオンを用いた場合、 $\Delta_{\text{aq}}^{\text{toluene}} \phi_{X^-}^0$ の値は、求められていない。しかし、以前の研究においてアニオンの水からニトロベンゼン (NB) への標準移動電位 $\Delta_{\text{aq}}^{\text{NB}} \phi_{X^-}^0$ は、アニオンの疎水性の測定として用いられた [3-5, 26-28]。よって、eq (7) は次のように書き換えることができる。

$$E_p = E_{\text{MnTPP(III/II)}_{\text{org}}}^0 + \Delta_{\text{aq}}^{\text{NB}} \phi_{X^-}^0 - \frac{RT}{F} \ln c_{X_{\text{aq}}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Mn(III)TPPCl}_{\text{org}}}^*}{2} \quad (8)$$

もし、電子移動の後に水溶液中にすでに過剰にあるアニオンの移動が排他的に続くならば (電極反応のメカニズムは、(4)、(5)、(6a) の方程式で表せられ、 E_p vs. $\Delta_{\text{aq}}^{\text{NB}} \phi_{X^-}^0$ の傾き 1 の依存性が観察されるはずだ。対照的に、もし Cl^- の液 | 液界面の移動に支配されているのならば、(4)、(5)、(6b) の方程式で表せられ、アニオンの影響はないと (傾き=0)、予想される。

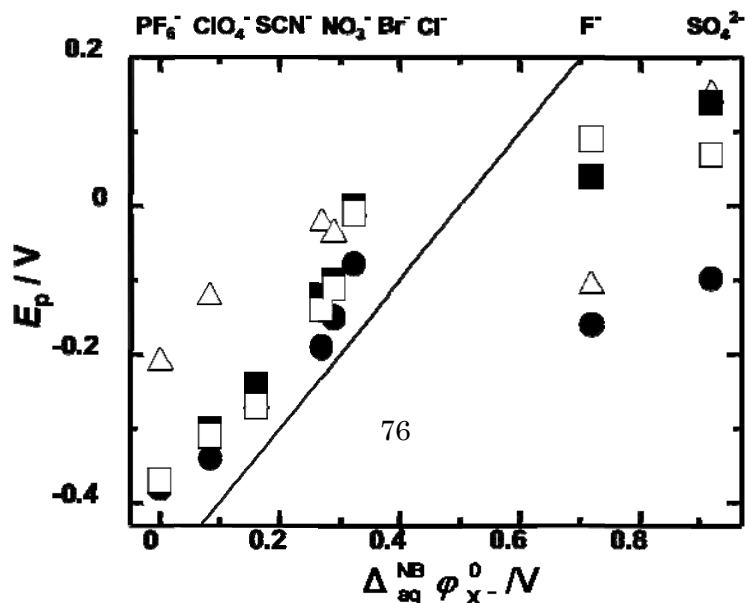


Fig. 6 ピーク電位 E_p vs 水から NB へのアニオン移動の標準移動電位 $\Delta_{aq}^{NB} \phi_{X^-}^0$ のプロッ

ト。 E_p は、水溶液中の GC 上を $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ MnTPPCI と $0.4 \text{ M mol dm}^{-3}$ cph. aph. (■) のトルエンで Fig 1a のように修飾した。(□)は Fig 1b のように修飾し、(●)は、微小滴で修飾したものに对应する。(△)は、 $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の MnTPP のみを溶かしたトルエンの微小滴で修飾した。実線は理論的に傾き 1 のを示す。アニオンの順番はプロットの上に示されている。

ほとんどの支持塩の場合に、傾きが 1 に近いおおよそな線形関係を示した (Fig. 5)。疎水のアニオンが水溶液中に過剰にあるとき、それらは Mn(III)TPP⁺に最初から結合しているアニオンと交換されることが確認されている。電気化学測定の間、Mn(III)TPP の電気還元が続いて水溶液中へのアニオンが移動する。親水性がかなり強い、F⁻や SO₄²⁻アニオンは、錯体の電気還元が続いて油相にある Cl⁻が水相に放出されることを示している (反応 (6b))。これは、相間で自発的にアニオンの交換が起きているのではないからだ。また、アニオンの効果の方向が、単相での電気化学実験の結果と反対であることも興味深い [31]。溶媒の分極領域で、ClO₄⁻が Cl⁻と入れ替わると、マイナス方向に Mn(III/II)TPP の酸化還元電位が移動する。これは、Mn(III/II)TPP⁺へのその強い配位が原因である [31]。この効果の拡大は、1,2-ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンの様な僅かな分極溶媒へと拡がり、そのときの電位シフトは、それぞれ、0.13 V、0.10 V である [31]。それ故に、観察されたアニオン効果は、液 | 液界面を通過するためのそれらの異なった性質が原因であると考えられるかもしれない。それは、界面の複雑さやイオン対の形成が原因ではない [18, 37]。

液 | 液界面電極反応のメカニズムのさらなる証拠は、 E_p vs. $\log c_{X_{aq}^-}$ 依存性にある。Eq (4) と Eq (5) に示されている反応メカニズムの場合、0.059 V の傾きが予想される。酸化還元種を含んだトルエン溶媒と 0.4 mol dm^{-3} cph. aph の ClO₄⁻

と Cl^- 溶液で実行された実験から、 E_p vs. $\log(c)$ のプロットの傾きは、それぞれ、 0.049 V と 0.046 V であった。これは、上で提案した反応メカニズムを確認した。しかし、sub-Nernstian slope は、まだ反応のある寄与を提案している (6b)。

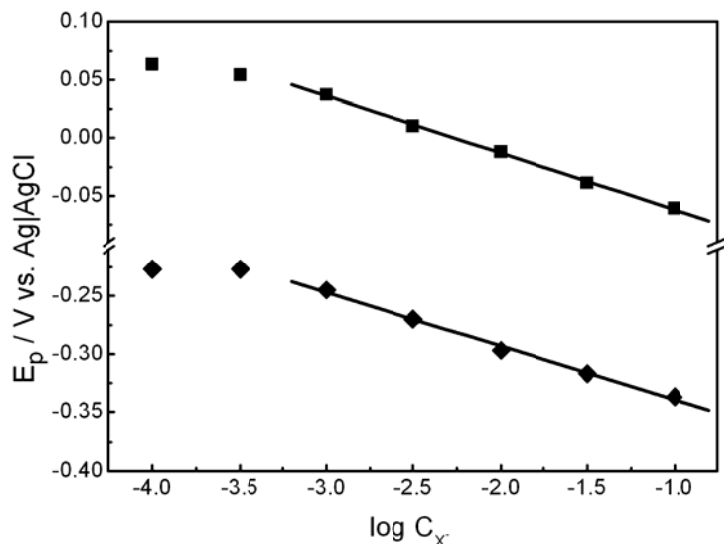


Fig. 6 ピーク電位 E_p vs. 水溶液中のアニオンの濃度の常用対数 $\log c_{X_{aq}^-}$ のプロットは、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ (◆) と KCl (■) 溶液中の GC 電極を修飾した $0.001 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MnTPPCI}$ と $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ cph. aph}$ トルエン溶液で得られた。

液 | 液界面アニオン移動過程において支持塩としての cph. aph の役割を検証するために、 Mn(III)TPPCI のみを含んだトルエンから成る液滴での実験を繰り返した。しかし、 E_p vs. $\Delta_{\text{aq}}^{\text{NB}} \phi_{X^-}^0$ 依存性は、似た傾向になった。このプロット (Fig. 5 ▲) の直線部分の傾きは、水溶液中に Cl^- が移動する影響を大きく受けていることを示している (0.6 より小さくなった (反応 (6b))。明らかに、この組み合わせの場合、金属錯体 Mn(III)TPP^+ [31] への強い結合 Cl^- の関係の影響が強い。それにもかかわらず、トルエン | 水溶液界面の配位したアニオン X^- の寄与は重要である。この振る舞いは、支持塩のないトルエン内に溶けた中性分子からカチオンが電気化学的に発生したときの場合と異なっている [39]。 E_p vs. $\Delta_{\text{aq}}^{\text{NB}} \phi_{X^-}^0$ プロット

の傾きが 0 であることは、水溶液中に電気化学的に発生したカチオンの完全な移動を示している。

おもしろいことに、トルエンに cph. aph を加えると、酸化還元種の Mn(Ⅲ/Ⅱ)TPP と結びつき、大きく E_p がマイナス方向に移動した。もっとも疎水性の強いアニオン、 PF_6^- や ClO_4^- の場合に、この影響がさらに強かった（おおよそ 0.16 V）。油相内の cph. aph の存在は、特に aph^- の強い配位は Mn(Ⅲ)TPP⁺ 錯体を安定させているに違いない。それによって、可逆電位を移動させる。支持塩を含まないトルエンでの不規則な結果、 SCN^- や F^- 移動の場合は Mn(Ⅲ)TPP⁺ へのこれらのアニオンの強い配位が原因であると信じられている。

研究した組み合わせのボルタモグラムの振る舞いのいくつかの違いは、滴のタイプが異なっていた場合に観察された (Fig. 1)。電極の中心の一部分にだけ滴を置いたとき、水溶液中により強い疎水性のアニオンがあるときに大きなピーク電流が得られた (Fig. 4a)。一方では、有機溶媒で電極を完全に覆った場合は、ピーク電流のアニオン依存性はなかった (Fig. 4b)。これは、電極 | トルエン | 水で形成される三相界面の役割を示しているかもしれない。おそらく、三相界面に形成したエマルションは、水溶液中へのより疎水性のイオン移動の効果を増加させ、動力的な効果が観察される。三相界面がないとき、電極表面からいくらか離れた液 | 液界面でだけイオン移動が起こる。

結論

MnTPP の 1 電子還元によって駆動させるイオン移動の過程は、トルエン | 水溶液界面で可能であることが示されている。トルエン内のイオン対である cph. aph

の安定した効果が観察された。 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 NO_3^- 、 Br^- を含んだアニオンの広い範囲で、トルエン相に自発的に移動される。しかし、もっとも親水性の強いアニオン、例えば F^- 、 SO_4^{2-} は移動しなかった。観察されたアニオン効果は、強い配位性溶媒である 4-(3-フェニルプロピル)ピリジンでの Mn(III)TPP の場合において観察された結果と似ている[15-17]。

さらに重要なことは、 Mn(III)TPP^+ への水溶液中に過剰にあるアニオンの配位は、2相性電気化学において重要な役割をしていないように見える。液 | 液界面での実際の可逆的なアニオン効果は単相での実験よりも観察しやすい[35, 36]。

参考文献

- [1] F. Marken, R.D. Webster, S.D. Bull, S.G. Davies, *J. Electroanal. Chem.* 437 (1997) 209.
- [2] F. Scholz, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 112.
- [3] C. Shi, F.C. Anson, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3114.
- [4] C.E. Banks, T.J. Davies, R.G. Evans, G. Hignett, A.J. Wain, N.S. Lawrence, J.D. Wadhavan, F. Marken, R.G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4053.
- [5] F. Scholz, R. Gulaboski, *Chem. Phys. Chem.* 6 (2005) 16.
- [6] F. Scholz, U. Schroder, R. Gulaboski, *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Springer 2005.
- [7] S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, F. Scholz, *J. Electroanal. Chem.* 508 (2001) 129.
- [8] P. Tasakorn, J. Chen, K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 119.
- [9] F. Quentel, V. Mirceski, M. L' Her, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 1262.
- [10] E. Rozniecka, J. Niedziolka, J. Chen, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 941.
- [11] K. Tanaka, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Anal. Sci.* 20 (2004) 1553.

- [12] J. Niedziolka, E. Rozniecka, J. Stafiej, J. Siriex-Plenet, L. Gaillon, D. Di Caprio, M. Opallo, *Chem. Commun.* (2005) 2954.
- [13] R. Gulaboski, A. Galland, G. Bouchard, K. Caban, A. Kretschmer, P.A. Carrupt, Z. Stojek, H.H. Girault, F. Scholz, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4565.
- [14] R.A.A. Munoz, C.E. Banks, T.J. Davies, L. Angnes, R.G. Compton, *Electroanalysis* 18 (2006) 649
- [15] M.A. Ghanem, F. Marken, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1333.
- [16] M.J. Bonne, C. Reynolds, S. Yates, G. Shul, J. Niedziolka, M. Opallo, F. Marken, *New. J. Chem* 30 (2007) 327
- [17] S.M. MacDonald, P.D. I. Fletcher, Z-G Cui, M. Opallo, J. Chen, F. Marken, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1175.
- [18] N.V. Rees, J.D. Wadhawan, O.V. Klymenko, B.A. Coles, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 191.
- [19] R.A.A. Munoz, C.E. Banks, T.J. Davies, L. Angnes, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 18 (2006) 621.
- [20] A.M. Bond, T.F. Mann, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 863.
- [21] L. Geng, R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3115.
- [22] L. Geng, A.G. Ewing, J.C. Jernigan, R.W. Murray, *Anal. Chem.* 58 (1986) 852.
- [23] R.J. LeSuer, W.E. Geiger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 390 (2000) 248.
- [24] N.W. Duffy, A.M. Bond, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 892.

- [25] <http://dcwww.epfl.ch/cgi.bin/LE/DB/InterrDB.pl>
- [26] G. Shul, F. Marken, M. Opallo, *Electrochim Acta* 50 (2005) 2315.
- [27] G. Shul, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 194.
- [28] G. Shul, M.A. Murphy, G.D. Wilcox, F. Marken, M. Opallo, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 874.
- [29] J.D. Wadhawan, R.G. Evans, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 533 (2002) 71.
- [30] P. A. Loach, M. Calvin, *Biochemistry*, 2 (1963) 361.
- [31] W.A. Hernandez, F. Scholz, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 967.
- [32] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 1106.
- [33] J. Zhang, A.M. Bond, *Analyst* 130 (2005) 1132.
- [34] H. Ohno (Ed.), *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley Interscience, 2005.
- [35] S. Kelly, K. Kadish, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3631.
- [36] G.J. Foran, R.S. Armstrong, M.J. Crossley, P.A. Lay, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1463.
- [37] D.L. Boxall, J.J. O' Dea, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E468
- [38] W. Miao, Z. Ding, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1392
- [39] G. Shul, W. Adamiak, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1087.
- [40] J. Chen, M. Sato, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 153.

第 6 章 結論

三相界面の幅はどのくらいか、という疑問に答えることができた。予想では、三相界面は面と面との交線であるから、数学的には無限小幅の線、現実には分子幅の線になるのではないかと、考えた。三相界面幅を電気化学的に求めるために、三相界面を油相の酸化還元物質であるフェロセンの反応場と捉えた。三相界面反応を実現させ幅を求めてみたが、予想していた 1 分子幅よりはるかに大きい、数 μ 幅であるという結果を得た。なぜこのような結果になってしまったのか、考えた結果、可能性がある 4 つ大きな原因があった。

一つ目の原因が、電極表面の粗さの影響である。第 1 章で述べたように、電極表面を粗くしても拡散電流に与える影響は小さく、原因となる可能性は低い。二つ目に、第 2 章で述べた三相界面付近に形成されるエマルションである。フェロセンの三相界面反応の際に発生するフェリセニウムイオンは、プラス電荷を持っている。この電荷を打ち消すためにマイナス電荷を持った水が油相へ侵入し、エマルションが形成されてしまう。この油相へのイオンの移動が、フェロセンの反応場である三相界面幅を拡げてしまった可能性は高い、と考えている。三つ目に、油相内の対流が原因ではないかと考えた。三相界面に向かって拡散するフェロセンに対して、それと反対向きに拡散してく物質がなく、フェロセンが拡散する際にニトロベンゼンを一方向に引きずり続けることから対流が起きる、と第 3 章で述べた。対流によって物質の供給量が増えてしまって、従来よりも反応量が増えたことで三相界面幅の増大に繋がったと考えることもできる。三相界面を定義する際に、反応場と捉え、その反応場をマイクロバンド電極とした。マイクロバンド電極は微小電極の振る舞いをすることから、物

質の反応速度に遅れることなく物質が電極表面に供給されるために定常状態となる。しかし、三相界面反応での定常状態は対流によるものなのか、まだ判断できていない。もしそうであるならば、解析結果から得られた数 μm という三相界面幅は、過大評価となる。四つ目に界面張力の変化である。第4章で、気泡を用いて三相界面反応の際に、油 | 水界面の界面張力が変化することを実証した。油 | 水界面の界面張力が変化する原因は、三相界面反応の際に起こる油 | 水界面のイオン移動である。イオン移動によって、界面上の局所的な物質の濃度変化が起き、それにともなって界面張力が変化する。界面張力の変化によって、界面が揺らぎ、一点に定まらないことで反応場を固定できず、反応場である三相界面の幅が広がってしまったのではないかと考えられる。我々は、ニトロベンゼンではイオン移動やエマルションの形成を抑制することが困難であると考え、トルエンを油相として用いた。トルエンは、ニトロベンゼンに比べ水の溶解度が極めて小さく、イオン移動やエマルションの形成が起きにくいと考え、三相界面幅を分子幅に近づけることができるのではないかと期待した。第5章で述べたように、トルエン | 水界面のイオン移動は、マンガンポルフィリンの酸化還元反応を利用して意図的に引き起こさせた。ニトロベンゼン | 水界面でのイオン移動の結果と比較すると、トルエン | 水界面は、ニトロベンゼン | 水界面と同様にイオン移動が起きることが分かった。この結果から、トルエンを用いても三相界面幅を分子幅に近づけることは、無理かもしれないが、研究を行って検証をしていきたい。

三相界面幅を電気化学の視点から、酸化還元物質の反応場と捉えた。だから、分子幅にならず数 μm の幅を持ってしまったのではないか。もし、三相界面で最

初に酸化還元物質が反応する場所を特定することができれば、そこは、まさに三相界面で幅は分子幅になるはずだ。界面で起こるさまざまな現象が界面を不安定にし、安定的に固定された反応場と捉えことは無理なことであつたかもしれない。

謝辞

私は周りの支えがあってなんとか大学を卒業することができそうです。まず、一番に両親、家族に感謝したい。学費や生活費をサポートしてくれたことや少し疲れて実家に里帰りしたときも、暖かく迎えてくれました。そのおかげもあって大学生活を続けることができたと思います。

研究室に所属してからは、熱心に私を指導してくださった青木先生、陳先生、西海先生に大変感謝しています。先生の期待にはあまり応えることができていなかった学生であったともいますが、諦めずに指導をしてくださいました。これからさらに精進し、先生方に近づけるように頑張ります。

また、研究室の先輩や後輩の方々にも大変に感謝しています。みなさんのおかげで大学生活が楽しくなりました。特に先輩の中村さんには、実験、私生活のことで相談に乗っていただきました。大変、ありがとうございました。